

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DIÉLECTRIQUE DE
L'ADSORPTION DE L'AMMONIAC SUR LE GEL
DE SILICE DANS LE DOMAINE DES RADIO-
FRÉQUENCES.**

*Étude de la surface interne des charbons
par l'adsorption des gaz*

THÈSES PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ
DES SCIENCES DE NANCY POUR
OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY PAR
CONCEPCION CANALES CABRERA

*Diplômée de l'Ecole Nationale
de Sciences Chimiques de
l'Université Nationale de Mexico*

Soutenues le 6 Décembre 1961.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

CONTRIBUTION A L'ETUDE DIÉLECTRIQUE DE
L'ADSORPTION DE L'AMMONIAC SUR LE GEL
DE SILICE DANS LE DOMAINE DES RADIO-
FRÉQUENCES

*Etude de la surface interne des charbons
par l'adsorption des gaz*

THÈSE PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ
DES SCIENCES DE NANCY POUR
OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY PAR
CONCEPCION CANALES CARRERA

*Docteur à l'Ecole Normale
de Sciences (Faculté de
l'Université Nationale de Mexico)*

Soutenance le 5 Décembre 1961, devant la Commission d'Examen

M. J. HARRIOL
MM. J. BASTICK
M. NICLAUSE

LOUDART & CLÉMENT

Relieurs

11, Rue Sainte-Anne

NANCY

Tél. 52.80.09



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547403_0010

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DIÉLECTRIQUE DE
L'ADSORPTION DE L'AMMONIAC SUR LE GEL
DE SILICE DANS LE DOMAINE DES RADIO-
FRÉQUENCES.**

*Étude de la surface interne des charbons
par l'adsorption des gaz*



THÈSES PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ
DES SCIENCES DE NANCY POUR
OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY PAR
CONCEPCION CANALES CABRERA

*Diplômée de l'Ecole Nationale
de Sciences Chimiques de
l'Université Nationale de Mexico*

Soutenues le 6 Décembre 1961, devant la Commission d'Examen

Président . . . M. J. BARRIOL
Examineurs { MM. J. BASTICK
 M. NICLAUSE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DIELECTRIQUE DE
L'ABSORPTION DE L'AMMONIAC SUR LE GEL
DE SILICE DANS LE DOMAINE DES RADIO-
FREQUENCES

Etude de la surface interne des charbons
par l'absorption des gaz



THÈSE PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ
DES SCIENCES DE NANCY POUR
OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY PAR
CONCEPTION CARLAZ CARRERA
Membre du Comité National
de Recherches Chimiques de
l'Institut National de Chimie

Présentée le 6 Décembre 1961 devant la Commission d'Examen

M. L. BARTHO
M. L. BASTIX
M. NICOLAS

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. ROUBAULT

Assesseur : M. AUBRY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT, DELSARTE, URION

Professeurs honoraires : MM. GUTTON, CROZE, RAYBAUD, LAFFITTE, LERAY, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNE, de MALLEMANN, LONGCHAMBON, LETORT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPELLE, GUERIN, CHEVALLIER.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART

PROFESSEURS

MM.

URION	Chimie biologique	LIONS	M.M.P.
DELSARTE	Analyse supérieure	SUHNER	Physique expérimentale
ROUBAULT	Géologie	HILLY	Géologie
VEILLET	Biologie animale	LE GOFF	Génie chimique
ECHEVIN	Botanique	CHAPON	Chimie biologique
BARRIOL	Chimie théorique	HEROLD	Chimie industrielle
BIZETTE	Physique	SCHWARTZ	Exploit. minière
GUILLIEN	Electronique	GAYET	Physiologie
GIBERT	Chimie Physique	MANGENOT	Phytopathologie
HERVE	Calcul diff. et intégral	MALAPRADE	Chimie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	HADNI	Physique
DAVID	Chimie organique	DELAMARE-DEBOUTEVILLE	Zoologie
BOLFA	Minéralogie	BONVALET	Mécanique Physique
NICLAUSE	Chimie	Mme ROIZEN	Physique
FAIVRE	Physique appliquée	KERN	Minéralogie
AUBRY	Chimie minérale	BASTICK	Chimie
DUVAL	Chimie	DUCHAUFOR	Pédologie
COPPENS	Radiogéologie	N.	Chimie ind. organique
FRUHLING	Physique		

MAITRES DE CONFERENCES

MM.

WERNER	Botanique	Mme BASTICK	Chimie MPC (Epinal)
GARNIER	Agronomie	GUDEFIN	Physique
REGNIER	Physico-chimie	MARI	Chimie (I.S.I.N.)
WEPPE	Minéralogie appliquée	LAFON	Physique (I.S.I.N.)
BERNARD	Géologie	HORN	Physique
RENARD	Physique théor. et nucl.	EYMARD	Math. (propédeutique)
CONDE	Zoologie	CERF	Mathématiques génér.
GOSSE	Génie chimique	FRENTZ	Biologie animale
CHAMPIER	Physique	Mme HERVE	Math. (propédeutique)
GAY	Chimie biologique	N.	Paléontologie
ROCCI	Géologie	N.	Physique MPC (Epinal)
VUILLAUME	Psychophysiologie	N.	Mécanique Physique
PLAN	Mécanique physique		(I.S.I.N.)

Secrétaire Principal : M. CARON

PROFESSEURS

MM.	UNION	Chimie biologique	LEVES	M. M. P.
DESSAINT	DESSAINT	Analyses végétales	SCHNEIDER	Physique expérimental
ROUBAULT	ROUBAULT	Géologie	HILLY	Géologie
VEILLER	VEILLER	Biologie animale	LE GIEF	Génie chimique
ECHENHORN	ECHENHORN	Botanique	CHAPON	Chimie biologique
BARBIER	BARBIER	Chimie théorique	HEROLD	Chimie industrielle
BIZET	BIZET	Physique	SCHWARTZ	Exploit. minière
GUILLEMIN	GUILLEMIN	Electronique	GAYET	Physiologie
GIBERT	GIBERT	Chimie Physique	MAUGEROT	Phytopathologie
HERVE	HERVE	Calcul diff. et intégral	MALLERMAN	Chimie
LEGRAS	LEGRAS	Mécanique Rationnelle	RAUX	Physique
DAVID	DAVID	Chimie organique	DESSAINT-DESSAINT	Chimie industrielle
BOLLA	BOLLA	Minéralogie	BOUVALET	Mécanique Physique
NICLAUSE	NICLAUSE	Chimie	ALAIN ROCHER	Physique
FAVRE	FAVRE	Physique appliquée	KERN	Minéralogie
AUBRY	AUBRY	Chimie minérale	BASTICK	Chimie
DIVAL	DIVAL	Chimie	DUCHAUMOUR	Biologie
COZE	COZE	Radiogéologie	N.	Chimie industrielle
FRUHLING	FRUHLING	Physique		

MAÎTRES DE CONFÉRENCES

MM.	WERNER	Botanique	NAME BASTICK	Chimie M.P.C. (Epinail)
CARNIER	CARNIER	Agronomie	COCHU	Physique
RENNER	RENNER	Physico-chimie	MARL	Chimie (I.S.I.M.)
WETZ	WETZ	Minéralogie appliquée	LARON	Physique (I.S.I.M.)
FRANARD	FRANARD	Géologie	BOURN	Physique
FRANARD	FRANARD	Physique théor. et appl.	FRANARD	Math. (propédantique)
COZE	COZE	Zoologie	LEVES	Méthodes pour chim.
COZE	COZE	Génie chimique	FRANARD	Biologie animale
CHAMPIER	CHAMPIER	Physique	FRANARD	Math. (propédantique)
GAY	GAY	Chimie biologique	N.	Pathologie
ROCHI	ROCHI	Géologie	N.	Physique M.P.C. (Epinail)
WILLIAMS	WILLIAMS	Physiologie	N.	Mécanique Physique
FRAN	FRAN	Mécanique Physique		

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de
Chimie Théorique de la Faculté des Sciences
de Nancy.

Nous exprimons notre reconnaissance respectueuse à Monsieur le Professeur BARRIOL qui a bien voulu suggérer et diriger le sujet ici traité.

Que notre reconnaissante sympathie soit aussi pour tous ceux qui ont rendu possible sa réalisation.

TABLE des MATIERES

-:-:-:-:-

	Pages
I - INTRODUCTION	1
II - TECHNIQUE EXPERIMENTALE	3
1) Appareillage utilisé	3
2) Mesures préliminaires	7
3) Etude de l'Adsorption de l'Ammoniac sur du Gel de Silice	23
III - REPRESENTATION des RESULTATS	29
IV - INTERPRETATION des RESULTATS EXPERIMENTAUX	31
- CONCLUSION	44
- ANNEXE	
- BIBLIOGRAPHIE	

-:-:-:-:-

INTRODUCTION

L'étude de l'adsorption, par le gel de silice, de divers gaz, et plus particulièrement de l'ammoniac, est poursuivie depuis plusieurs années au laboratoire de Monsieur le Professeur BARRIOL, au moyen de mesures diélectriques. Des conclusions ont pu être progressivement dégagées sur le mécanisme de l'adsorption et de la structure du gel.

Nous rappelons brièvement que Monsieur KHODADADI a réalisé de nombreuses expériences à une fréquence de 3,56 Mhz, dans des conditions diverses. Ses travaux ont été continués par Monsieur FELDEN qui a fait des mesures dans le domaine des hyperfréquences. Avec ces résultats, les premières indications précises ont pu être tirées.

Le point essentiel est la confirmation de l'hypothèse, avancée par différents auteurs, que la fixation de l'ammoniac sur le gel de silice correspond, du moins dans sa phase initiale, à la neutralisation des fonctions acides qu'il porte. On a supposé de plus que les atomes d'hydrogène du gel, intéressés par ce mécanisme, sont engagés dans des liaisons hydrogène.

Nous avons cherché à compléter ces études par des mesures à des fréquences plus basses pour essayer de préciser le comportement des ions ammonium, qui doivent demeurer pratiquement immobiles dans le domaine des hyperfréquences, et donc de préciser les hypothèses sur " l'acidité du gel de silice ".

Les termes intéressants à mesurer ont été ainsi :

- constante diélectrique du gel de silice pur dégazé à différentes températures.
- constante diélectrique de ce gel de silice ayant adsorbé une quantité déterminée d'ammoniac.
- absorption électrique qui apparaît dans le phénomène d'adsorption et qui est caractérisée par les pertes diélectriques.

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Basés sur le critère général qui avait orienté les travaux réalisés auparavant sur ce même sujet (décrit avec détail par Monsieur FELDEN, Thèse chapitre I), nous avons choisi les conditions expérimentales en accord avec le but particulier de notre travail :

- a) Obtention d'une pression inférieure à 10^{-5} mm de mercure, exigée par toutes les opérations de remplissage et dans tout le système, avant de mettre en route chacune des expériences d'adsorption.
- b) Température : 25°C , obtenue à l'aide d'un thermostat qui, grâce à un thermomètre Vertex, assure une précision de $0,5^{\circ}\text{C}$.
- c) Mesures électriques dans le domaine de radiofréquences, effectuées aux fréquences de : 50 Hz, 100 Hz, 200 Hz, 500 Hz, 1 KHz, 2 KHz, 5 KHz, 10 KHz, 20 KHz, 50 KHz, 100 KHz.

1 - APPAREILLAGE UTILISE.

Les déterminations des grandeurs, intéressant notre étude, ont nécessité, selon la méthode choisie, un appareil composé de

deux parties principales :

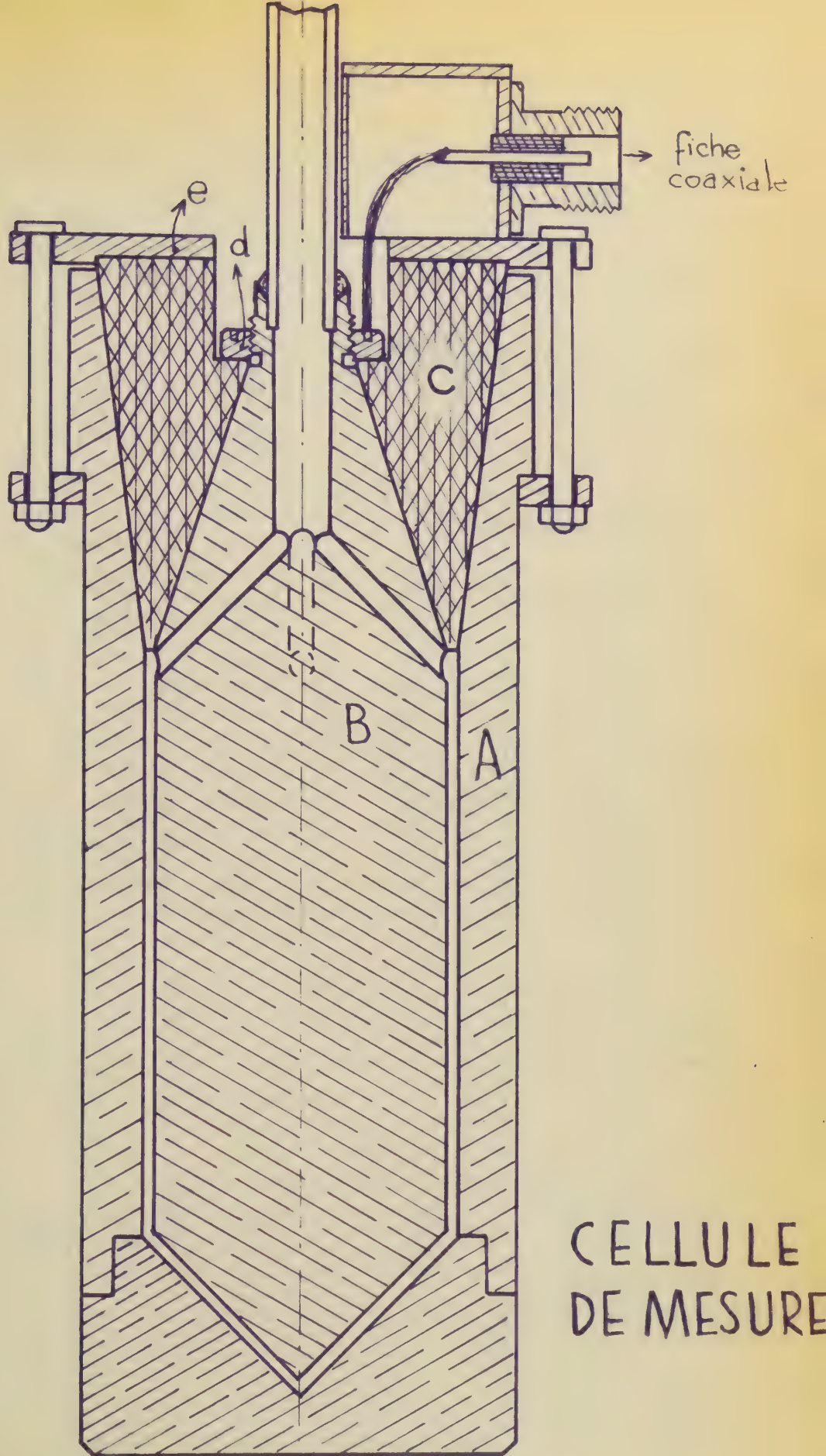
a) Partie électrique comprenant :

- un condensateur cylindrique qui a été réalisé aux ateliers du laboratoire, selon le schéma ci-joint et avec les caractéristiques suivantes :

Les armatures externe A et interne B sont en laiton. La première est connectée à la masse et l'armature interne, qui est pleine, se termine à sa partie supérieure par un tronc de cône à l'intérieur duquel ont été creusés quatre canaux (0,5 cm de diamètre) qui, équidistants les uns des autres, permettent un remplissage régulier de la partie utile entre les armatures. Ces canaux aboutissent à un petit cylindre creux qui termine au niveau de la partie supérieure de l'armature externe et qui permet le raccord du condensateur avec la partie verrerie.

L'isolement électrique des deux armatures est réalisé par l'intermédiaire d'un bloc (C) creux, en Plexiglas. Ce bloc est bien ajusté aux dimensions des deux armatures et permet, à l'aide d'une rondelle (d), en laiton aussi, que l'on visse sur l'armature interne, de réaliser un centrage parfait de celle-ci et un écartement constant entre les deux armatures.

La sortie électrique de l'armature interne part de la rondelle (d), traverse le couvercle (e) qui est à la masse, et rejoint une fiche coaxiale normalisée.



Ainsi la capacité du condensateur demeure constante à une même fréquence, après démontage et remontage, comme le montrent les chiffres suivants :

Fréquences				
50 Hz	154,6	154,4	154,4	
100 Hz	153,5	153,6	153,5	
200 Hz	152,65	152,7	152,8	
500 Hz	151,8	151,9	151,95	
1 KHz	151,2	151,3	151,35	
2 KHz	150,7	150,75	150,9	
5 KHz	150,2	150,2	150,3	
10 KHz	149,8	149,8	149,9	
20 KHz	149,5	149,5	149,6	
50 KHz	149,2	149,2	149,3	
100 KHz	148,8	148,75	148,9	

Ce condensateur qui constitue la cellule de mesure, est rigide, indéformable, étanche aux gaz et permet d'atteindre un vide poussé de 10^{-5} mm de mercure.

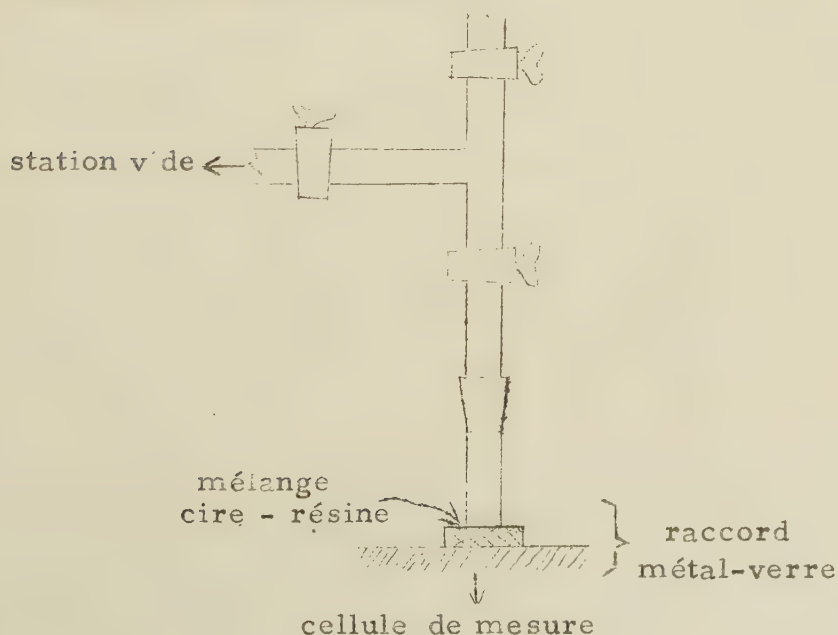
La cellule condensateur est placée aux bornes d'un :
- pont General Radio, type 716 C qui donne, par lecture directe, et la capacité électrique dans un domaine allant de 50 à 1150 $\mu\mu$ Farad, et la valeur de $\text{tg } \delta$, qui caractérise les pertes diélectriques, dans un domaine allant de zéro à 55.

Ce pont est alimenté par un oscillateur General Radio, type 1302 A, qui permet de faire varier la fréquence, sans précautions spéciales, de 10 Hz à 100 KHz.

La détection de l'équilibre du pont est faite à l'aide d'un amplificateur, détecteur de zéro, General Radio, type 1231 E.

b) Partie verrerie :

La disposition de cet élément a déjà été décrite par RHODADADI (Thèse). C'est un appareil classique servant à étudier l'adsorption des gaz. Comme particularité, nous mentionnons la partie qui se trouve immédiatement au-dessus de la cellule de mesure qui fait le raccord métal-verre et qui permet des remplissages réguliers sous vide. Elle est jointe à la cellule métallique à l'aide d'un mélange cire-résine (25 % - 75 %) qui assure, au cours d'une manipulation, l'étanchéité à ce niveau. (Fig. 2)



(Fig.2)

2 - MESURES PRELIMINAIRES.

a) Etalonnage de la cellule de mesure :

Il a été réalisé avec du benzène anhydre, d'usage courant pour ce genre de mesures, et qui possède un coefficient diélectrique bien déterminé, soit :

$$k = 2,283$$

à 20°C et une fréquence de 10 KHz/sec. (Handbook of Chemistry and Physics, 38TH Edition, 1956-57, p.2330).

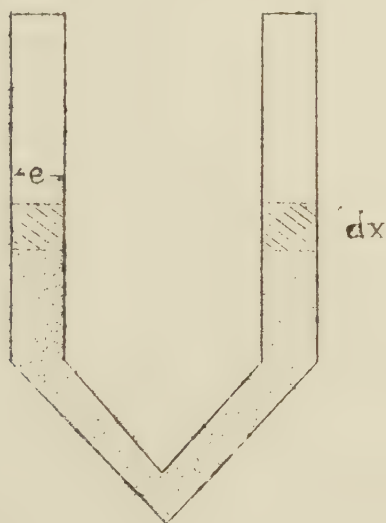
Des volumes successifs de benzène, mesurés avec une burette à robinet de Téflon, ont été introduits et nous avons observé les variations de capacité ΔC correspondantes. Les opérations étant assez rapides et la surface d'évaporation très faible, on considère que le benzène garde un volume constant ; une fois les premières gouttes introduites, il règne une pression constante de benzène dans la cellule et la variation de volume du liquide dans la cellule correspond alors aux volumes introduits au fur et à mesure.

La courbe qui représente ΔC en fonction du volume de benzène, constitue la courbe d'étalonnage de la cellule. Elle présente une partie linéaire pour des volumes de benzène compris entre 9 et 38 cm³, qui correspond sans doute au remplissage de la partie

cylindrique. De ce fait, on établit que la variation de la capacité électrique due à l'introduction du benzène, est proportionnelle au volume introduit :

$$\Delta C = k \Delta V$$

k peut être calculé théoriquement si on assimile le condensateur cylindrique à un condensateur plan, ce qui est justifié vue la grandeur des rayons des armatures.



Suivant la figure ci-contre, le calcul de la variation de capacité dC du condensateur est fait quand, dans la partie hachurée préalablement occupée par de l'air, on introduit un liquide de constante diélectrique ϵ et de volume dV ; si l est le périmètre de l'armature interne, il est donné par la relation :

$$dC = \frac{\epsilon l dx}{e} - \frac{l dx}{e} = l \frac{dx}{e} (\epsilon - 1)$$

on sait que : $dV = e l dx$

en remplaçant dans l'expression de dC :

$$dC = \frac{\epsilon - 1}{e^2} dV$$

$\frac{1}{e^2}$ étant un facteur géométrique qui dépend uniquement de la forme de la cellule, on peut l'écrire : $\frac{1}{e^2} = K$ d'où $dC = K (\epsilon - 1) dV$

La courbe d'étalonnage donne $\Delta C = k dV$. En identifiant avec la relation théorique, il vient :

$$k = K(\mathcal{E} - 1)$$

et aussi :

$$\Delta C = K (\mathcal{E} - 1) dV$$

où K est un facteur géométrique indépendant de la nature du corps introduit,

$\mathcal{E}$ est la constante diélectrique du corps introduit.

Dans le cas du benzène, on connaît $\mathcal{E}$ et, à l'aide de la courbe d'étalonnage on peut calculer K .

Si on introduit un autre corps, le coefficient K ne change pas, donc, connaissant le volume V du corps introduit et la variation de capacité qui s'en suit, on peut calculer la constante diélectrique du corps. Il est facile de connaître V dans le cas d'un liquide mais pour une poudre, telle que le gel de silice, ceci est beaucoup plus délicat car il faut connaître sa densité apparente.

Cette grandeur étant importante dans les calculs relatifs à la constante diélectrique du gel, il nous a semblé commode de l'obtenir en utilisant la courbe d'étalonnage au benzène. En effet, elle

présente une cassure horizontale très nette (si à partir d'un certain volume, on continue à verser du benzène, la capacité de la cellule n'augmente plus) et nous avons observé que cette même cassure se retrouve quel que soit le corps introduit. Le volume correspondant limite la "capacité utile" de la cellule.

Plus loin, nous donnerons les valeurs obtenues pour la densité apparente du gel employé et dégazé à différentes températures.

Pour calculer la "capacité utile" de la cellule, on considère que la capacité C de la cellule à vide est due à la contribution de deux capacités en parallèle :

$$C = C_1 + C_2$$

où C_1 capacité de la partie utile de la cellule

C_2 capacité résiduelle comprenant les capacités parasites.

L'introduction d'un diélectrique (ε) donne, pour la capacité C' , après remplissage, une valeur finale :

$$C' = \varepsilon C_1 + C_2$$

La variation de capacité sera :

$$\Delta C = (\varepsilon - 1) C_1$$

Dans le cas du benzène, on connaît ϵ et la valeur de ΔC donnée par la cassure horizontale de la courbe d'étalonnage. La capacité utile C_1 de la cellule vide est alors donnée par la relation :

$$C_1 = \frac{\Delta C}{\epsilon_{\text{benzène}} - 1}$$

Résultats expérimentaux.

On a réalisé trois étalonnages différents à une fréquence de 10 KHz/sec. et à une température de 20°C. Les valeurs trouvées pour ΔC sont les suivantes :

- 1) $\Delta C = 113 \mu\mu F \pm 0,3 \mu\mu F$
- 2) $\Delta C = 113 \mu\mu F \pm 0,3 \mu\mu F$
- 3) $\Delta C = 113,2 \mu\mu F \pm 0,3 \mu\mu F$

On peut considérer : $\Delta C = 113 \mu\mu F$. Et, par conséquent :

$$C_1 = \frac{113}{2,283 - 1} = 88 \mu\mu F$$

Calcul d'erreur :

$$\frac{DC_1}{C_1} = \frac{D\Delta C}{\Delta C} + \frac{D\epsilon}{\epsilon - 1} = \frac{0,3}{113} + \frac{0,0001}{1,283}$$

$$\frac{DC_1}{C_1} \neq \frac{1}{300}$$

La valeur de C_1 :

$$\begin{array}{c} : \\ : C_1 = 88 \mu\mu F \pm 0,3 \mu\mu F : \\ : \end{array}$$

La courbe d'étalonnage permet aussi de déterminer le volume de la partie utile de la cellule : ce sera le volume correspondant à la cassure horizontale. Les différentes courbes d'étalonnage donnent pour ce volume :

- 1) $V = 38,4 \text{ cm}^3$
- 2) $V = 38,4 \text{ cm}^3$
- 3) $V = 38,2 \text{ cm}^3$

On peut considérer $V = 38,4 \text{ cm}^3$.

La précision est de l'ordre de $0,2 \text{ cm}^3$ près :

$$\begin{array}{c} : \\ : V = 38,4 \text{ cm}^3 \pm 0,2 \text{ cm}^3 : \\ : \end{array}$$

(Voir diagramme N° 1).

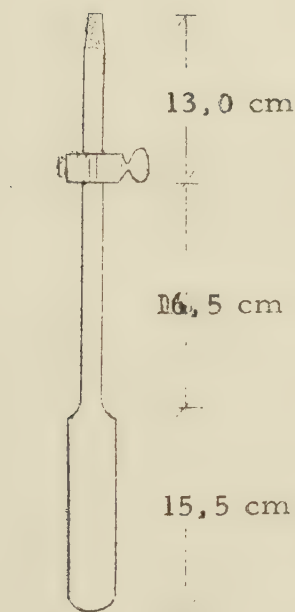
b) Constante diélectrique du gel pur :

Préparation de la poudre :

Le gel de silice employé provient de la Société C.E.C.A. qui nous a procuré deux échantillons sous la dénomination : " Silicagel microporeux sans impuretés, sans réactifs, pour adsorption"; il est formé par des grains dont un certain nombre plus ou moins opaques, plus ou moins colorés, qui ont nécessité un triage manuel rigoureux. Ensuite, les grains ont été broyés au mortier et la poudre tamisée. On n'a gardé que les grains retenus par des tamis commerciaux stock Gantois 50/28, 35/22 (27-28 calibration AFNOR).

Dégazage de la poudre :

L'importance de cette opération ayant pour but d'enlever par chauffage et sous vide, la totalité des gaz que le gel de silice a pu capter dans l'atmosphère et de le mettre dans les conditions d'hydratation bien définies, a déjà été discutée dans les travaux réalisés auparavant. Insistons cependant sur le fait qu'elle constitue une opération fondamentale pour l'obtention de résultats reproductibles. Malgré les précautions prises, on trouve ici une des causes d'imprécision de la technique employée.



(Fig.3)

Ampoule de dégazage

Nous avons prélevé toujours 6 grs. de gel de silice préparé suivant la méthode précédente, mis dans une ampoule en pyrex que nous avons placée, après pesée, dans le four. Celui-ci est un four permettant d'atteindre 600°C . La température est maintenue constante par un régulateur électronique Sensilab, type Pa sf.

L'ampoule de dégazage est reliée à la station de vide. Nous avons pu ainsi élever la température lentement, tout en pompant, de façon à ne pas perturber la structure du gel. La température désirée atteinte, on prolonge le dégazage pendant 6 heures. Après refroidissement, l'ampoule est pesée afin de déterminer par différence la quantité d'eau enlevée.

Nous avons ainsi la masse de gel de silice dégazé, prêt pour le remplissage.

Nous avons réalisé trois dégazages aux trois températures suivantes :

200°C , 300°C , 400°C

Le tableau suivant montre quelques valeurs des pertes en eau des différents échantillons de gel.

Masse initiale : 6 g
Durée du dégazage : 6 heures

Températures de dégazage	Pertes en eau exprimées en grammes			
200°C	0,73	0,70	0,66	0,70
300°C	1,22	1,16	1,15	1,17
400°C	1,26	1,23	1,26	1,23

L'erreur de pesée est de l'ordre de 0,01 g

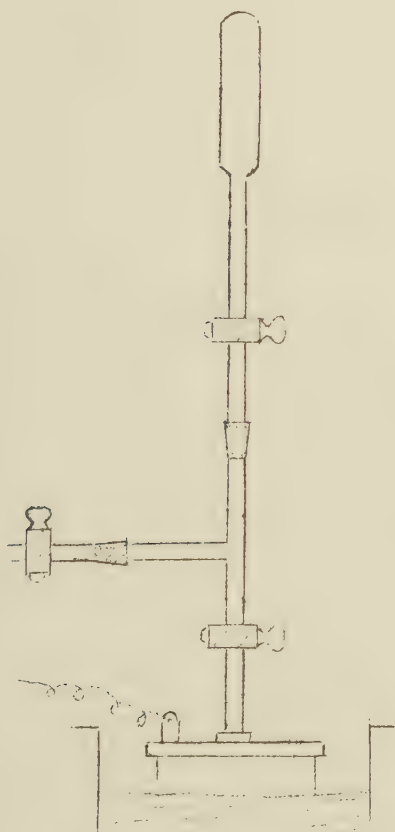
En plus de l'influence du traitement thermique, nous rencontrons une autre source d'erreur en ce qui concerne les variations dans les remplissages, et qui sont dues au tassement.

Mesure de la constante diélectrique du gel pur :

Avec les restrictions imposées par l'opération précédente, nous avons préparé plusieurs ampoules identiques afin de réaliser les mesures de la capacité électrique et ses variations, à la suite du remplissage de la cellule, avec les gels dégazés à différentes températures. Les mesures ont été faites toujours sous vide, de même

que les remplissages.

Les ampoules contenant le gel dégazé se placent successivement au-dessus de la cellule de mesure, à l'aide d'un système de rodages qui permet en même temps la communication avec la station de vide.



(Fig. 4)
Système de rodages

On laisse alors tomber le gel de chaque ampoule dans la cellule et on mesure les variations de capacité correspondantes, pour toute la gamme de fréquences choisie.

Avec les valeurs obtenues, nous avons tracé les courbes donnant la variation de capacité en fonction de la masse de gel de silice introduit et nous constatons comme dans le cas de l'étalonnage de la cellule au benzène que les courbes possèdent une cassure horizontale très nette.

(voir diagrammes n° 2, 3 et 4)

A cette cassure horizontale des différentes courbes, correspond une variation de capacité ΔC .

On a alors la relation :

$$\Delta C = (\varepsilon - 1) C_1$$

où ε est la constante diélectrique du gel de silice et C_1 est la capacité utile de la cellule.

On en déduit :

$$(\varepsilon_{\text{gel}} - 1) = \frac{\Delta C}{C_1}$$

$$\boxed{\varepsilon_{\text{gel}} = \frac{\Delta C}{C_1} + 1}$$

Les tableaux suivants donnent quelques uns des résultats expérimentaux et ils montrent que la variation de la capacité dépend uniquement de la masse introduite et non de la fréquence.

VARIATIONS de CAPACITE CORRESPONDANTES
aux DIFFERENTES MASSES INTRODUITES du GEL de SILICE
DEGAZE à 200°C

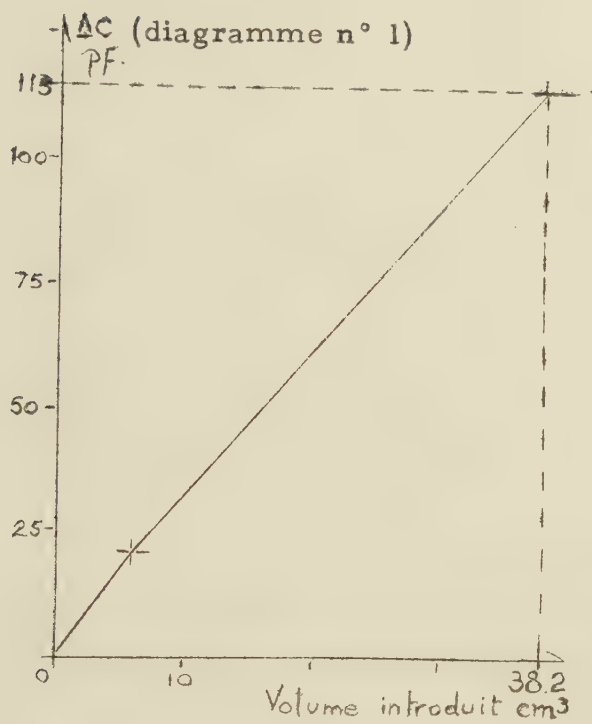
Masses						
en grammes	5,295	10,565	15,860	21,295	26,570	
Fréquences						
500 Hz	20,70	41,40	62,00	80,40	80,40	
1 KHz	20,80	41,40	62,10	80,50	80,50	
10 KHz	20,80	41,40	62,00	80,50	80,50	
100 KHz	20,60	41,20	61,80	80,40	80,40	

VARIATIONS de CAPACITE CORRESPONDANTES
aux DIFFERENTES MASSES INTRODUITES de GEL de SILICE
DEGAZE à 300°C

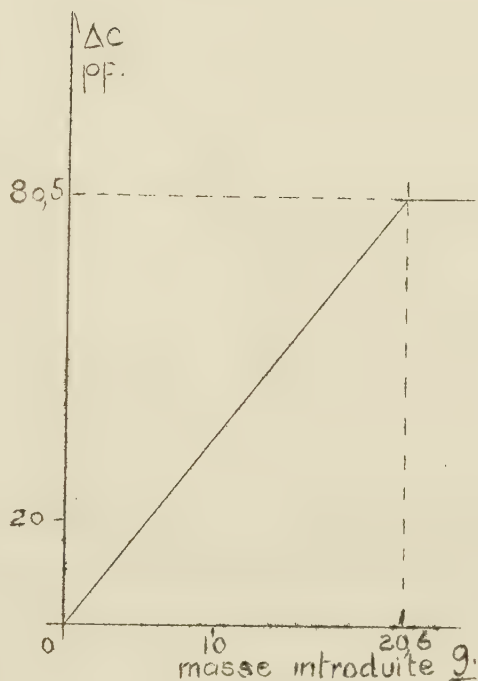
Masses						
en grammes	4,850	9,675	14,515	19,325	24,100	
Fréquences						
500 Hz	17,40	33,50	49,60	64,00	75,50	
1 KHz	17,45	33,50	49,65	64,05	75,55	
10 KHz	17,40	33,40	49,60	64,00	75,50	
100 KHz	17,30	33,30	49,50	63,8	75,40	

ETALONNAGES DE LA CELLULE DE MESURE

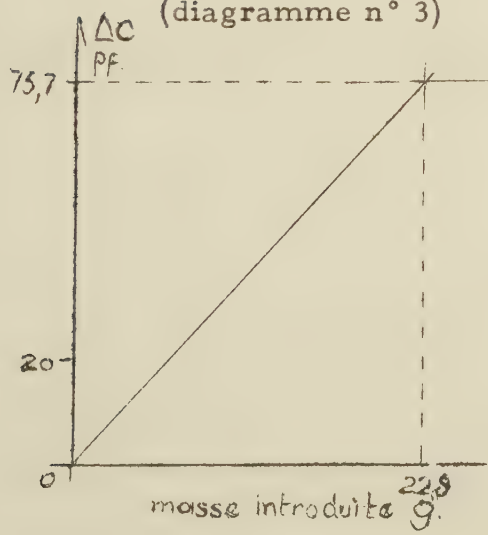
au benzène



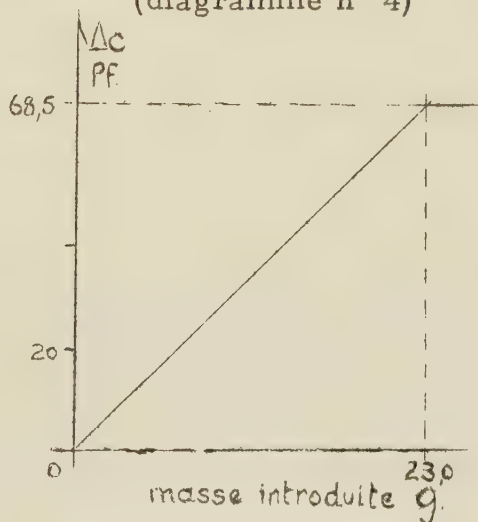
au gel de silice
(diagramme n° 2)



au gel de silice
(diagramme n° 3)



au gel de silice
(diagramme n° 4)



Calcul d'erreur sur ε :

$$\frac{D(\varepsilon - 1)}{\varepsilon - 1} = \frac{D\Delta C}{\Delta C} + \frac{D C_1}{C_1} = \frac{0,2}{80} + \frac{1}{350} \neq 0,005$$

Cette erreur permet d'expliquer les écarts trouvés pour une même quantité de gel, à différentes fréquences.

On peut considérer que dans ce domaine de fréquences, la constante diélectrique du gel de silice est bien reproductible pour des mêmes conditions de mesure.

Ce calcul d'erreur cependant ne permet pas d'expliquer les différences trouvées avec les résultats obtenus dans les diverses expériences. En effet, pour ε dans le même domaine de fréquences, on a trouvé des valeurs comme :

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 1,89 \\ \text{et} \\ \varepsilon &= 1,87 \end{aligned}$$

L'écart est dû très probablement aussi bien aux irrégularités du dégazage et du remplissage que comme lorsqu'il s'agit d'un autre échantillon du gel. C'est ainsi que l'on peut estimer approximativement l'erreur due au dégazage, au remplissage et à la fabrication, soit environ 0,02

Les différentes courbes " d'étalonnage " de la cellule avec le gel de silice permettent de déterminer les masses m de gel correspondantes à la cassure. Comme de plus, on connaît le volume de la partie utile de la cellule, soit $V = 33,4 \text{ cm}^3$, on peut déduire les valeurs des densités apparentes des gels étudiés dans les conditions de mesure de la constante diélectrique. On trouve :

:	:	:	:
: Gel dégazé à	: $m \text{ (g.)}$	: Densités apparentes	:
:	:	:	:
: 200°C	: 20,6	: 0,533	:
: 300°C	: 22,8	: 0,595	:
: 400°C	: 23,0	: 0,598	:
:	:	:	:

Au cours d'études précédentes, il a été trouvé, pour la valeur de la constante diélectrique du gel de silice dégazé pendant 6 heures, à 200°C, et déterminée à différentes fréquences :

$\epsilon_2 = 1,721$ à $3,56 \text{ Mc}$ avec une densité apparente de $0,46$

$\epsilon_3 = 2,132$ à 3000 Mhz avec une densité apparente de $0,66$

En supposant que dans tous les cas, on ait affaire au même gel, on peut appliquer la formule de CLAUSIUS-MOSSOTTI (3) pour un corps polaire.

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \cdot a^3$$

où M masse moléculaire du gel (cte.)

d densité apparente du gel étudié

$\frac{4\pi}{3} N a^3$ volume effectif moléculaire de la substance considérée (Cte)

ϵ constante diélectrique de la même substance pour un volume moléculaire $\frac{M}{d}$ donné.

Cette relation peut aussi s'écrire :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{d} = \text{Constante}$$

Si on ramène tous les résultats à la densité calculée ici, pour une température de dégazage de 200°C, il vient :

$$\begin{array}{ll} \text{à } 3,56 \text{ MHz} & \epsilon' = 1,88 \\ \text{à } 3000 \text{ MHz} & \epsilon' = 1,85 \end{array}$$

En comparant les résultats relatifs à une même densité, on peut considérer que les valeurs de ϵ' sont les mêmes à 3 % près, et que, dans un domaine de fréquences allant de 200 Hz à 300 MHz, la constante du gel de silice ne varie pas.

3 - ETUDE de l'ADSORPTION de l'AMMONIAC sur du GEL de SILICE.

Les conditions générales des expériences effectuées sont, rappelons-le :

- Mesures électriques aux radiofréquences allant de 50 Hz au 100 KHz, à une température de 25°C. On a fait trois expériences successives avec du gel dégazé à 200, 300 et 400°C, pendant six heures.

Le gaz utilisé est de l'ammoniac commercial, vendu par la Société Pechiney qui a été distillé et desséché à la potasse.

Mode Opératoire.

On pèse 6 g. de gel de silice préparé suivant la méthode précédemment indiquée ; on lui fait subir un dégazage à une température déterminée, dans les conditions identiques à celles décrites au chapitre antérieur. L'ampoule contenant le gel est placée sur la cellule de mesure.

On mesure d'abord la capacité de la cellule de mesure, sous vide. Ensuite, on introduit le gel et on mesure la variation de capacité ΔC_g correspondante.

De la relation : $\Delta C_g = (\epsilon_g - 1) C$

où ΔC_g variation de capacité due au gel pur

ϵ_g constante diélectrique du gel de silice pur

C capacité utile de la cellule qui reste constante au cours de la mesure.

On déduit :

$$C = \frac{\Delta C_g}{\epsilon_g - 1}$$

Sitôt le gel introduit, on rétablit dans le système un vide de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure,

Avant de commencer à opérer avec de l'ammoniac, il faut déterminer le volume mort de l'appareil de mesure, ce qui est possible en employant de l'hélium, gaz considéré comme parfait et qui, à 25°C, est très peu adsorbé par le gel de silice.

Les déterminations effectuées donnent des valeurs de l'ordre de :

$$\begin{aligned} \text{- volume mort : cellule + manomètre + Mac Leod} &\approx 535 \text{ cm}^3 \\ &\text{: cellule + manomètre} \approx 195 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Le volume mort reste constant en fonction de la pression car le manomètre utilisé permet de ramener les lectures de pression toujours au même repère.

Une fois les mesures du volume mort réalisées, on pompe de nouveau sur toute l'installation pour éliminer l'hélium et rétablir un vide de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure.

Adsorption de l'Ammoniac.

L'expérience d'adsorption proprement dite se commence aussitôt.

On envoie successivement des volumes V_a d'ammoniac sur le gel de silice placé dans la cellule et on suit l'adsorption en mesurant :

- la pression d'équilibre
- la variation de capacité ΔC correspondante
- les pertes diélectriques correspondantes (données par $\operatorname{tg} \delta$).

L'obtention de l'équilibre nécessite un temps assez long, soit trois heures à peu près pour les premiers volumes et quatorze environ pour les derniers. Nous considérons cet équilibre atteint quand nous obtenons trois fois de suite, à intervalle d'une demi-heure, les mêmes valeurs et pour la pression et pour les données électriques, ce qui revient à suivre la cinétique du phénomène. En effet, des courbes tracées en fonction de l'inverse du temps, tendent vers des valeurs limites.

1) Détail des mesures :

La quantité d'ammoniac adsorbé par le gel de silice est calculée :

- volume adsorbé = volume envoyé dans l'appareil - volume résiduel

Soit :

V_a volume envoyé dans l'appareil à la pression atmosphérique
du jour, P_a

et à la température ambiante, T_a

V volume envoyé corrigé pour des conditions normales.

Il vient :

$$V \times 760 = V_a \times P_a$$

et encore :

$$V = \frac{V_a \times P_a}{760} \cdot \frac{273}{T_a}$$

Soit :

V_m volume mort de l'appareil (TPN)

P_e pression d'équilibre dans l'appareil

V_r volume résiduel (TPN)

Il vient :

$$V_r \times 760 = V_m \times P_e$$

et encore :

$$V_r = \frac{V_m \times P_e}{760} \times \frac{273}{T_a}$$

Le volume adsorbé par le gel de silice est calculé ainsi par la relation :

$$\begin{array}{c} : \\ : V_{ads. (TPN)} = \frac{V_a P_a}{760} - \frac{V_m P_e}{760} : \\ : \end{array}$$

L'erreur réalisée sur la mesure de ce volume est de l'ordre de 1/200 eme en effet, elle est due principalement à l'erreur faite sur V_a qui est de cet ordre de grandeur.

2) Calcul de la constante diélectrique ϵ' du gel de silice ayant adsorbé un volume connu d'ammoniac.

A chaque volume d'ammoniac adsorbé, il correspond une variation de capacité ΔC_a que l'on mesure :

Dans ce cas, on a :

$$\Delta C_a = (\epsilon' - 1) C$$

En remplaçant C par sa valeur , déterminée par l'étalonnage, il vient :

$$\Delta C_a = \frac{(\epsilon' - 1) \Delta C_g}{(\epsilon_g - 1)}$$

ΔC_g variation due au gel pur

ϵ_g constante du gel pur

et on déduit :

$$\epsilon' - 1 = \frac{\Delta C_a (\epsilon_g - 1)}{\Delta C_g}$$

$$\boxed{\epsilon' = \frac{\Delta C_a (\epsilon_g - 1)}{\Delta C_g} + 1}$$

3) Les pertes diélectriques :

L'angle des pertes δ , qui apparaît comme une conséquence de la résistance opposant aux déplacements des charges et des rotations des dipôles dans le diélectrique, est mesuré par lecture directe en termes de $\text{tg } \delta$.

On a :

$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

d'où :

$$\boxed{\varepsilon'' = \varepsilon' \text{tg } \delta}$$

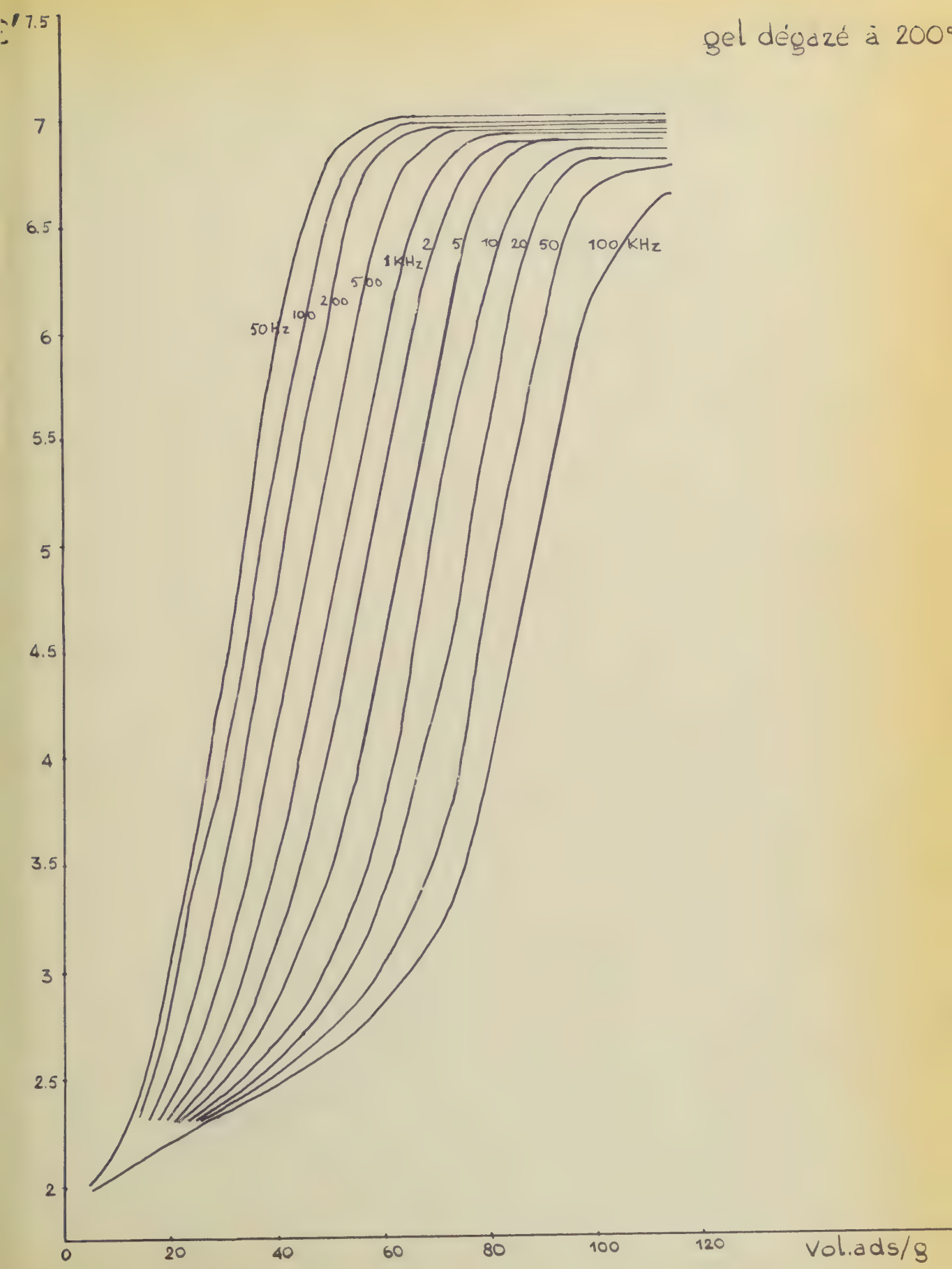
III

REPRESENTATION des RESULTATS

Les résultats expérimentaux concernant les mesures effectuées à 25°C sur des échantillons de gel dégazés à 200°C, 300°C et 400°C, nous ont permis de construire les diagrammes suivants :

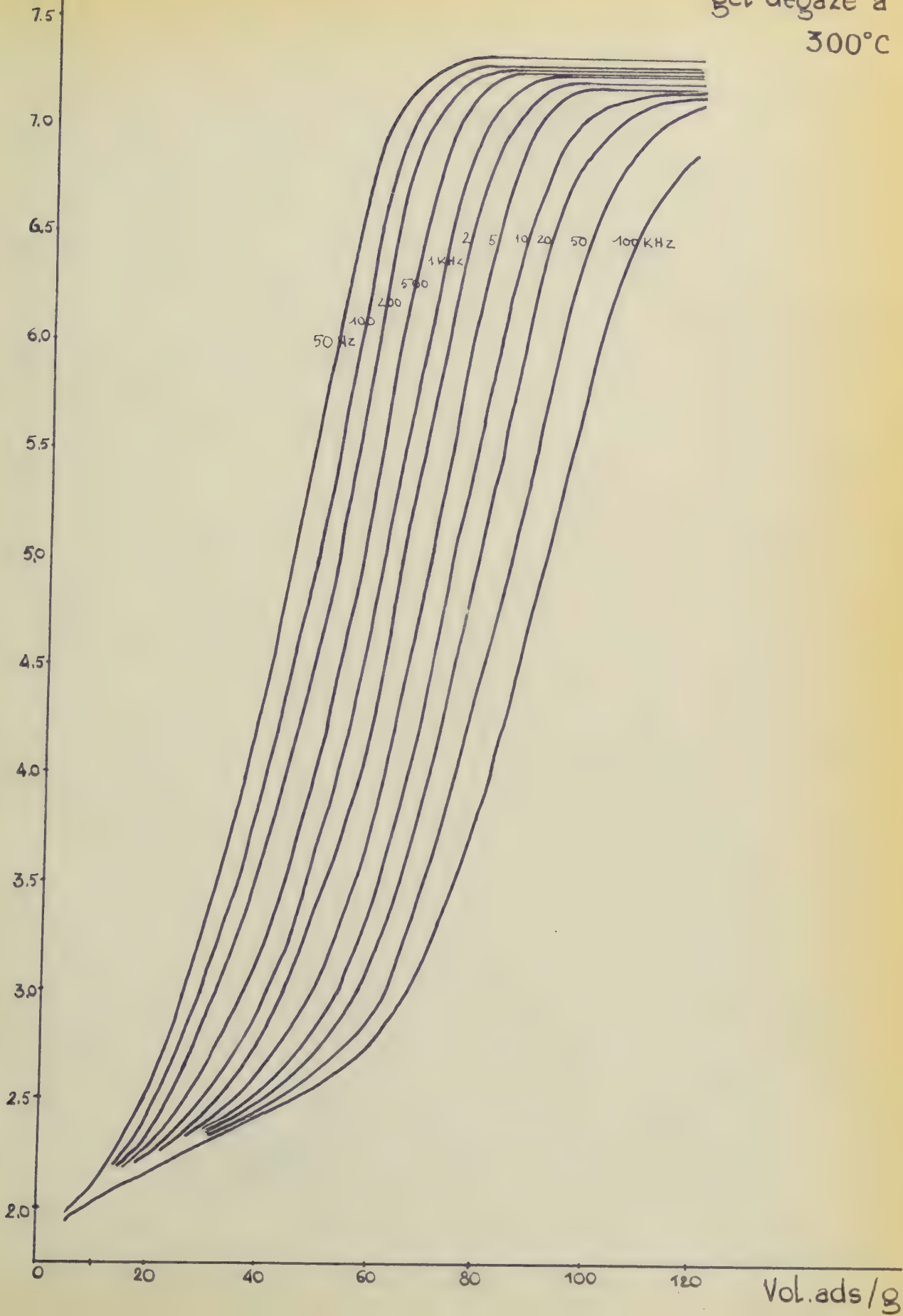
- 1) Représentation des deux composantes $\mathcal{E}'$ et $\mathcal{E}''$ de la constante diélectrique complexe, en fonction de la quantité d'ammoniac adsorbé pour une fréquence donnée. Le réseau des courbes correspond aux différentes fréquences de mesure. La quantité d'ammoniac adsorbé est caractérisée par son volume ramené dans les conditions normales de température et de pression et rapporté à un gramme de gel.
- 2) Représentation des mêmes grandeurs $\mathcal{E}'$ et $\mathcal{E}''$ en fonction du logarithme de la fréquence, pour des volumes adsorbés fixes.
- 3) Diagrammes de COLE et COLE.
- 4) Représentation des volumes adsorbés par gramme, en fonction du logarithme "F" pour des valeurs de $\mathcal{E}'$ et $\mathcal{E}''$ constantes (choisies arbitrairement).

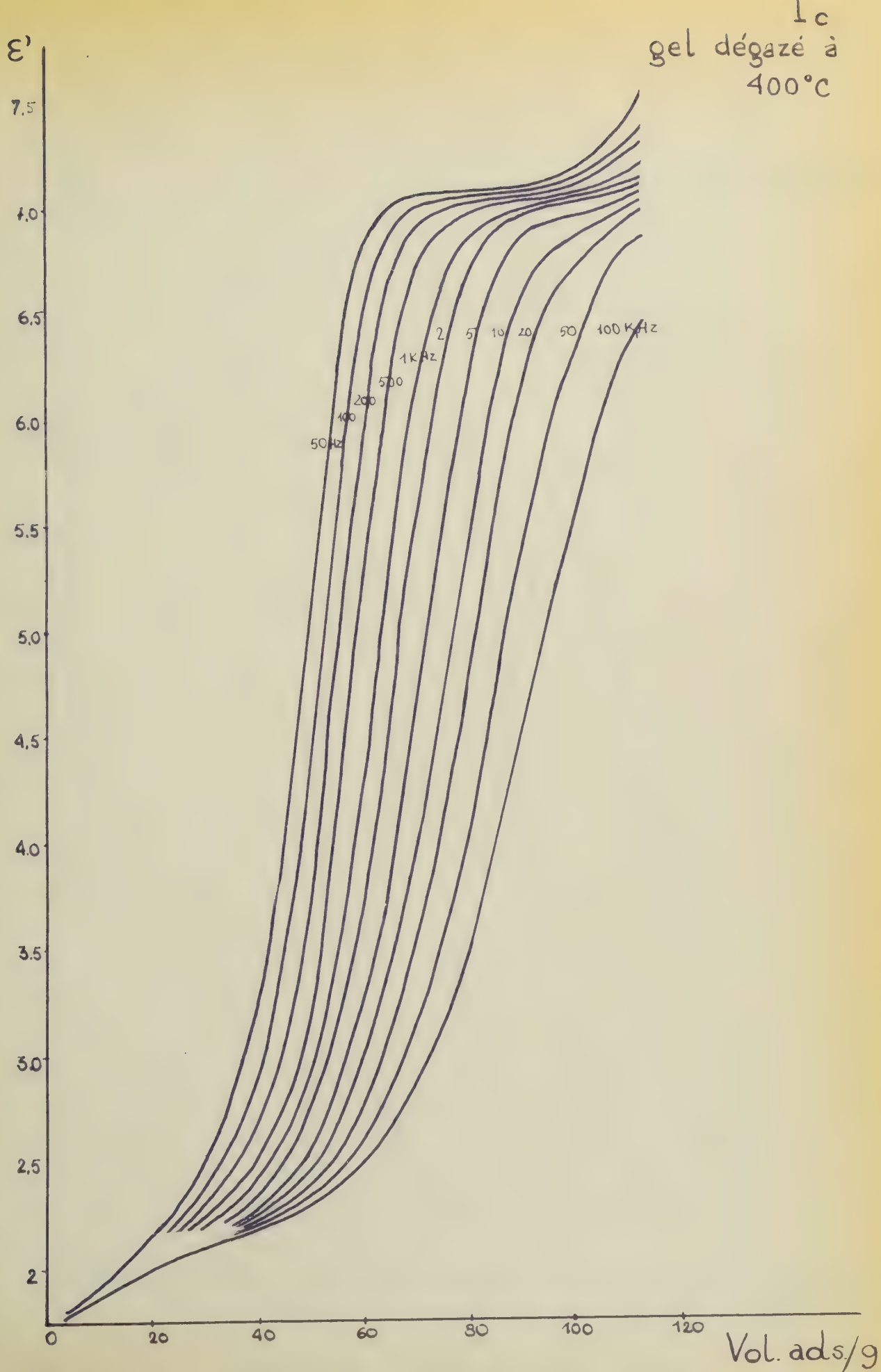
gel dégazé à 200°

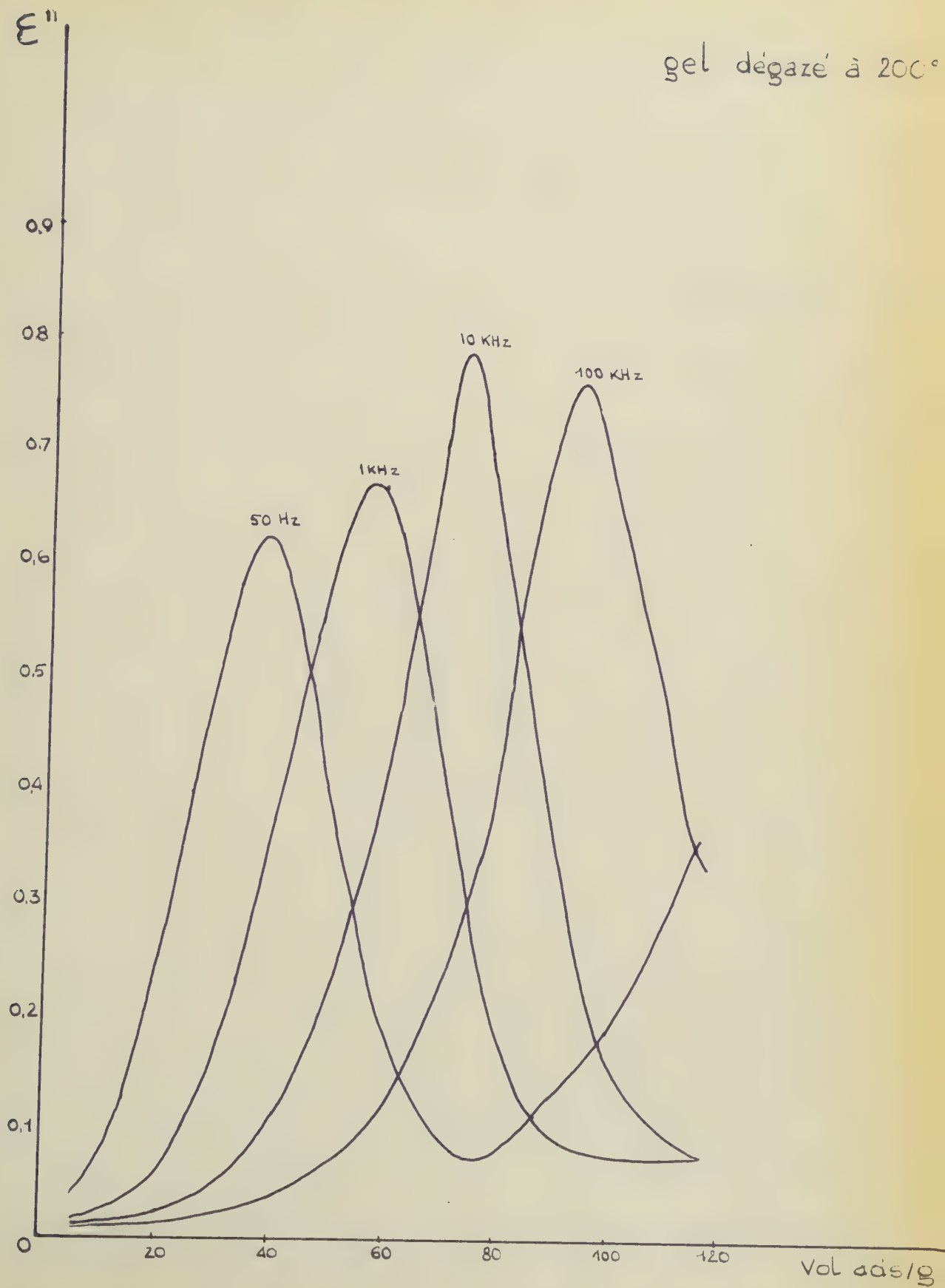


ϵ'

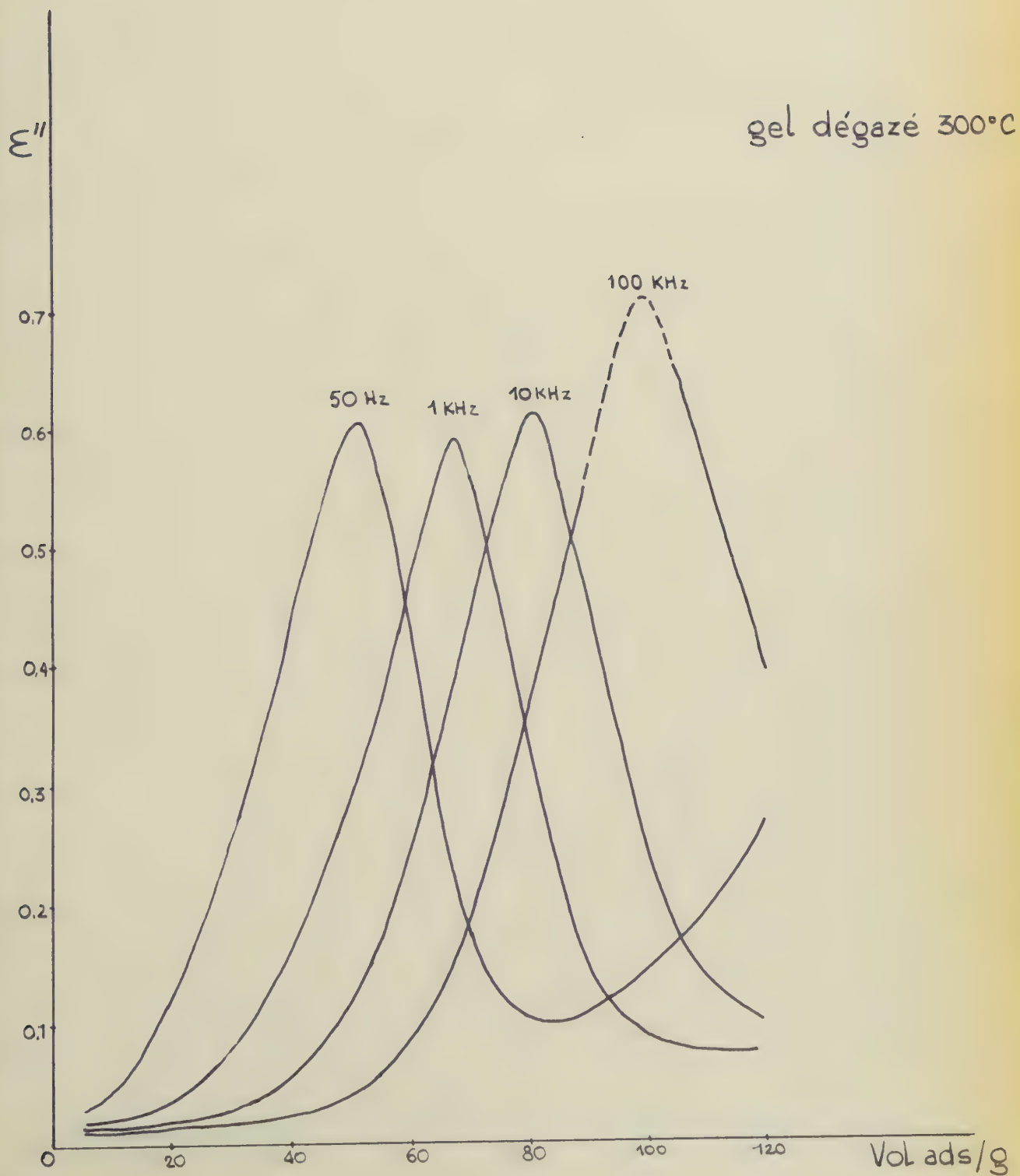
I_b
gel dégazé à
300°C



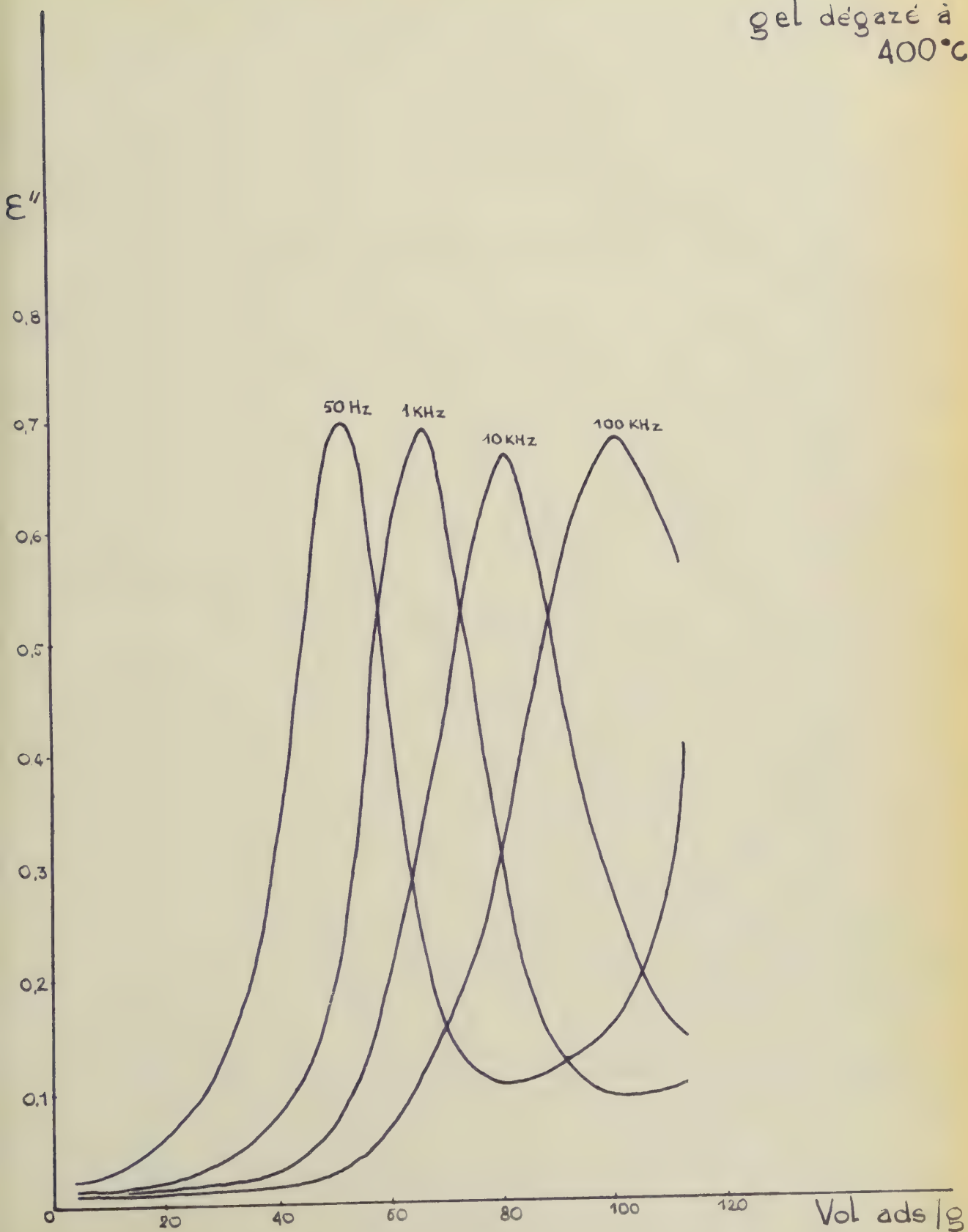




II_b



gel dégazé à
400°C

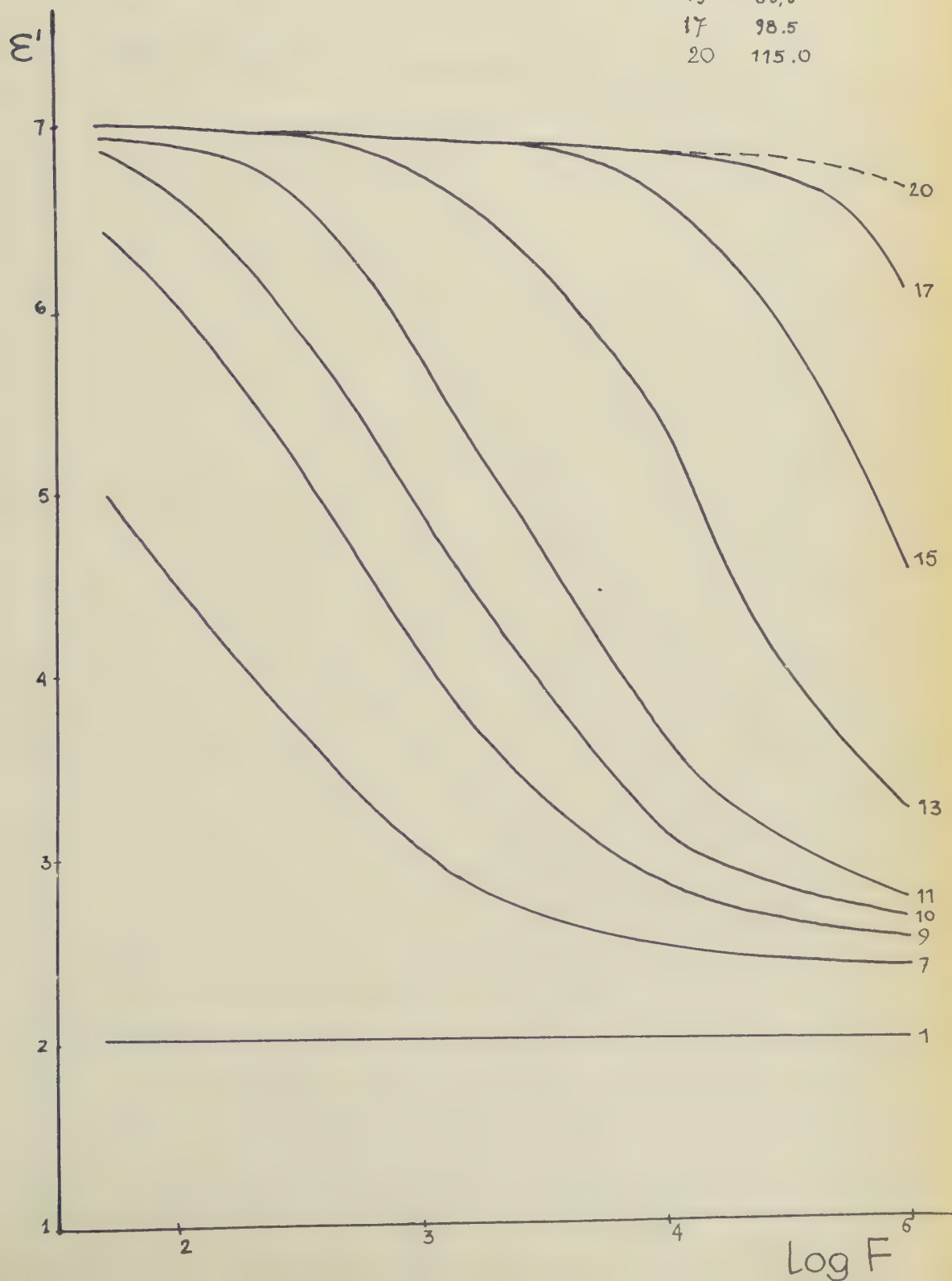


gel dégazé à 200° c

III_a

Vol. ads.

1	5.2	$\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$
7	33.5	
9	45.0	
10	51.4	
11	58.2	
13	71.7	
15	85.5	
17	98.5	
20	115.0	

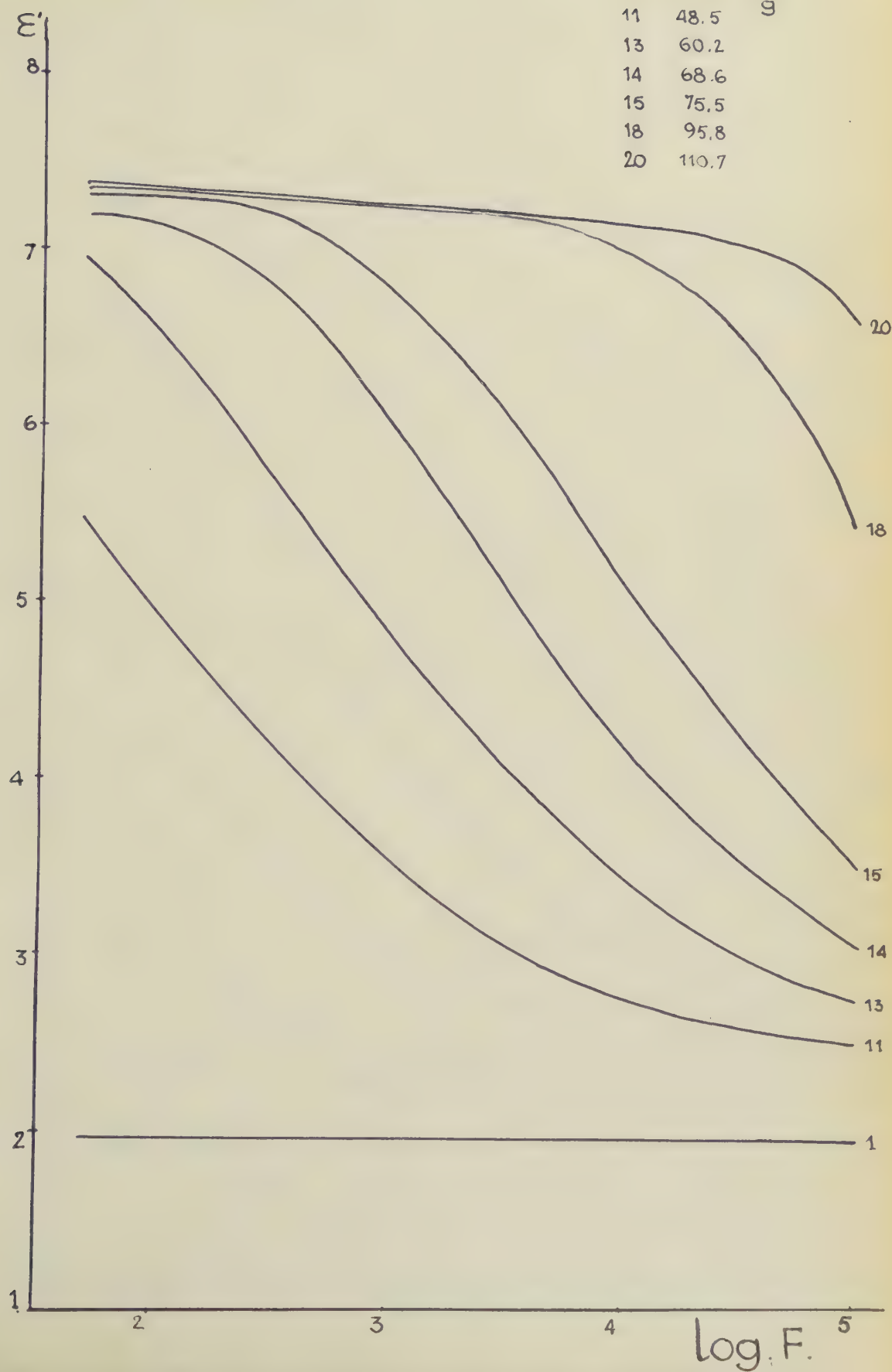


gel dégazé à 300°c

III_b

Vol ads

1	5.15	$\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$
11	48.5	
13	60.2	
14	68.6	
15	75.5	
18	95.8	
20	110.7	

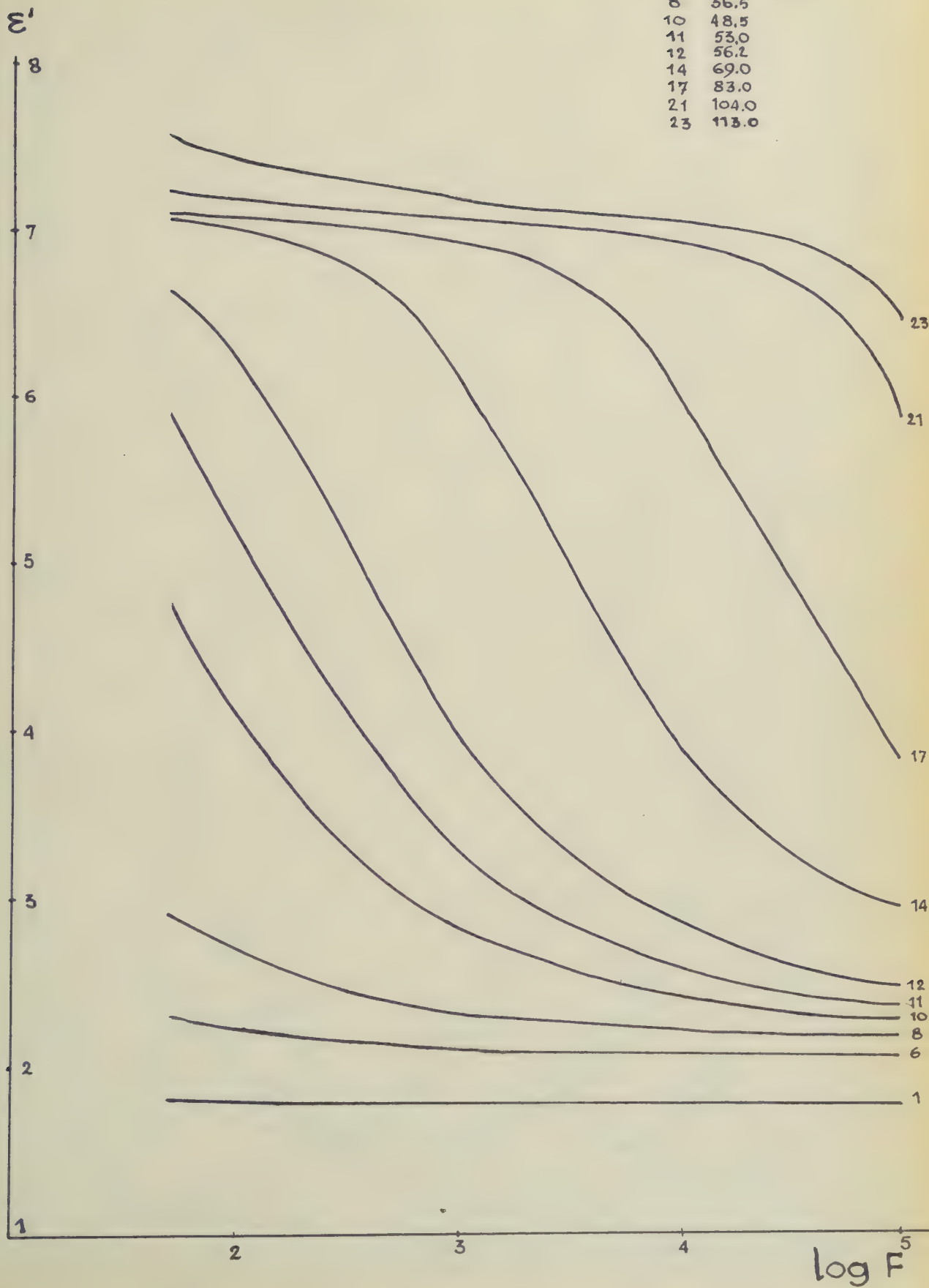


gel dégazé à 400°C

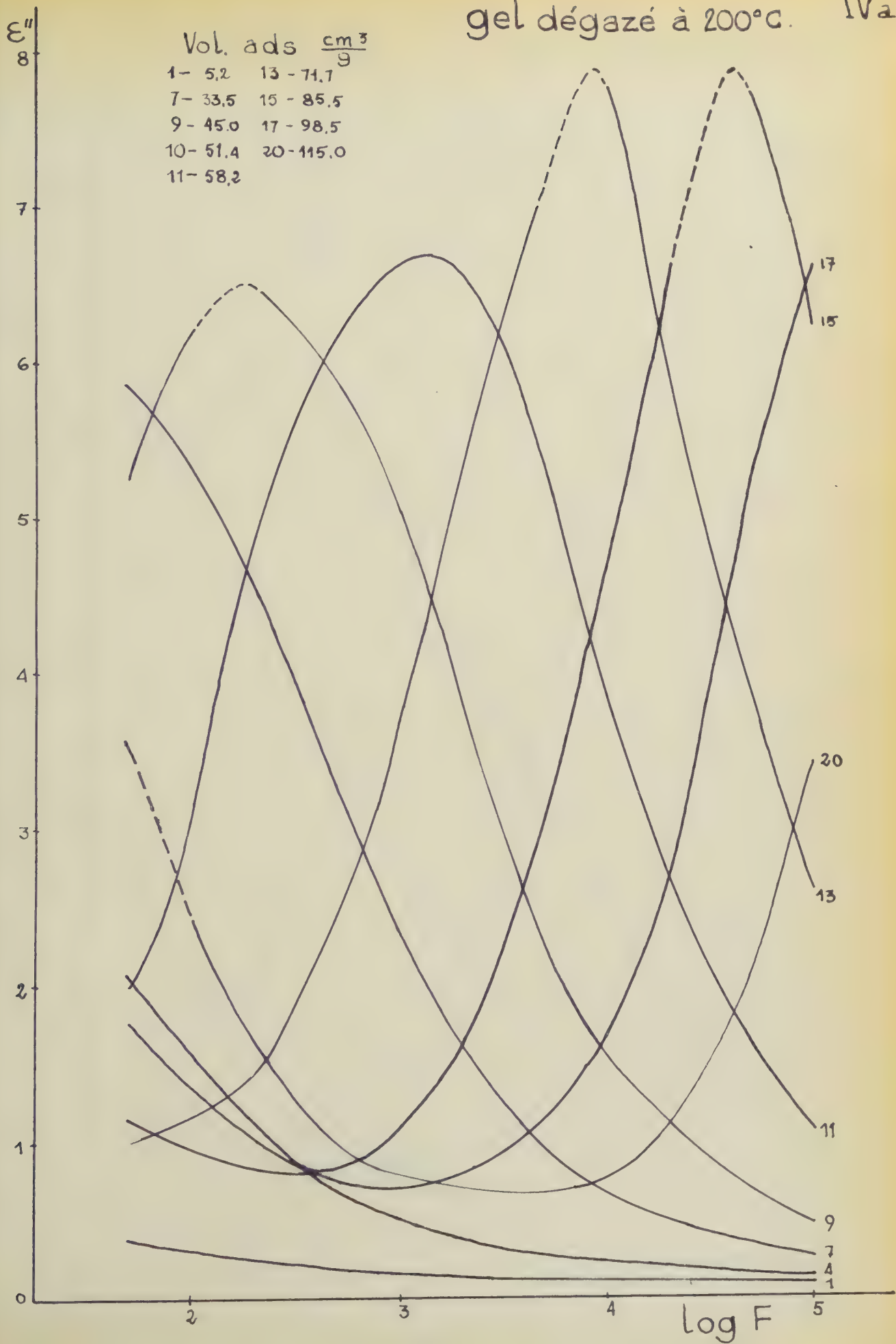
III_c

Vol. ads.

1	3.6	$\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$
6	24.0	
8	36.5	
10	48.5	
11	53.0	
12	56.2	
14	69.0	
17	83.0	
21	104.0	
23	113.0	



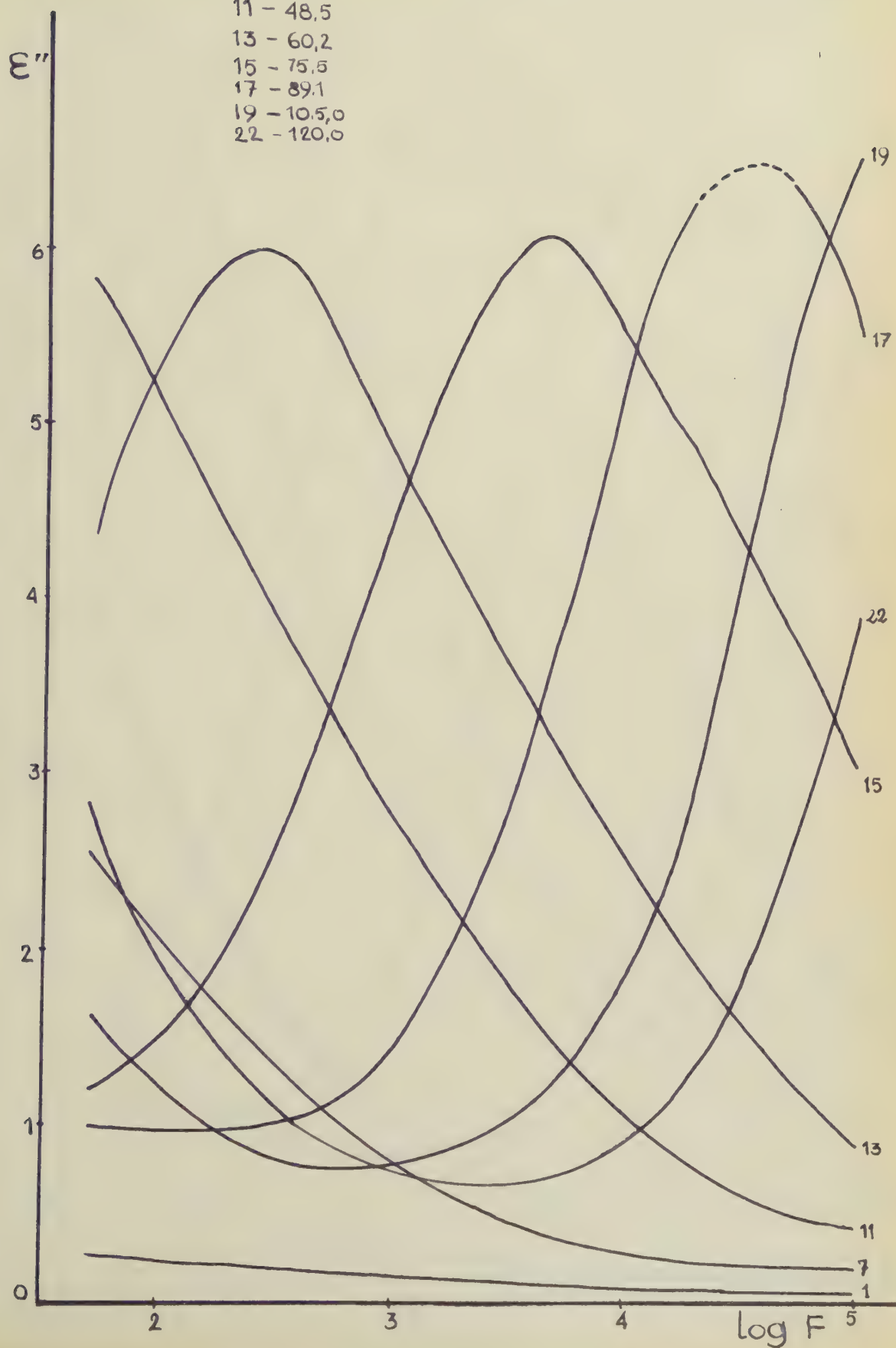
gel dégazé à 200°C. IVa



Vol. ads. $\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$

IV
gel dégazé à 300°C

1 - 5,15
7 - 29,5
11 - 48,5
13 - 60,2
15 - 75,5
17 - 89,1
19 - 105,0
22 - 120,0

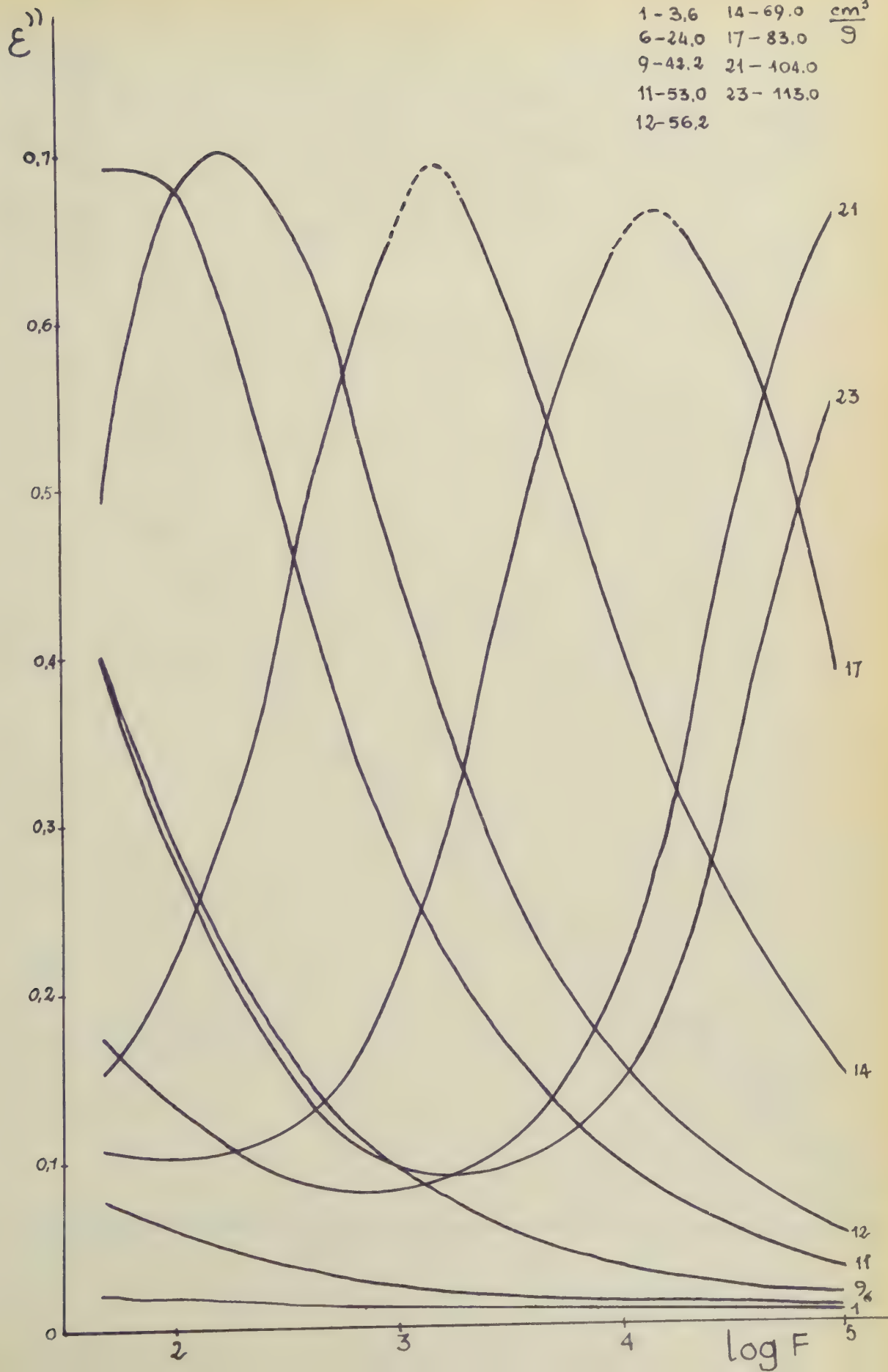


gel dégazé à 400°C

IV_c

Vol ads

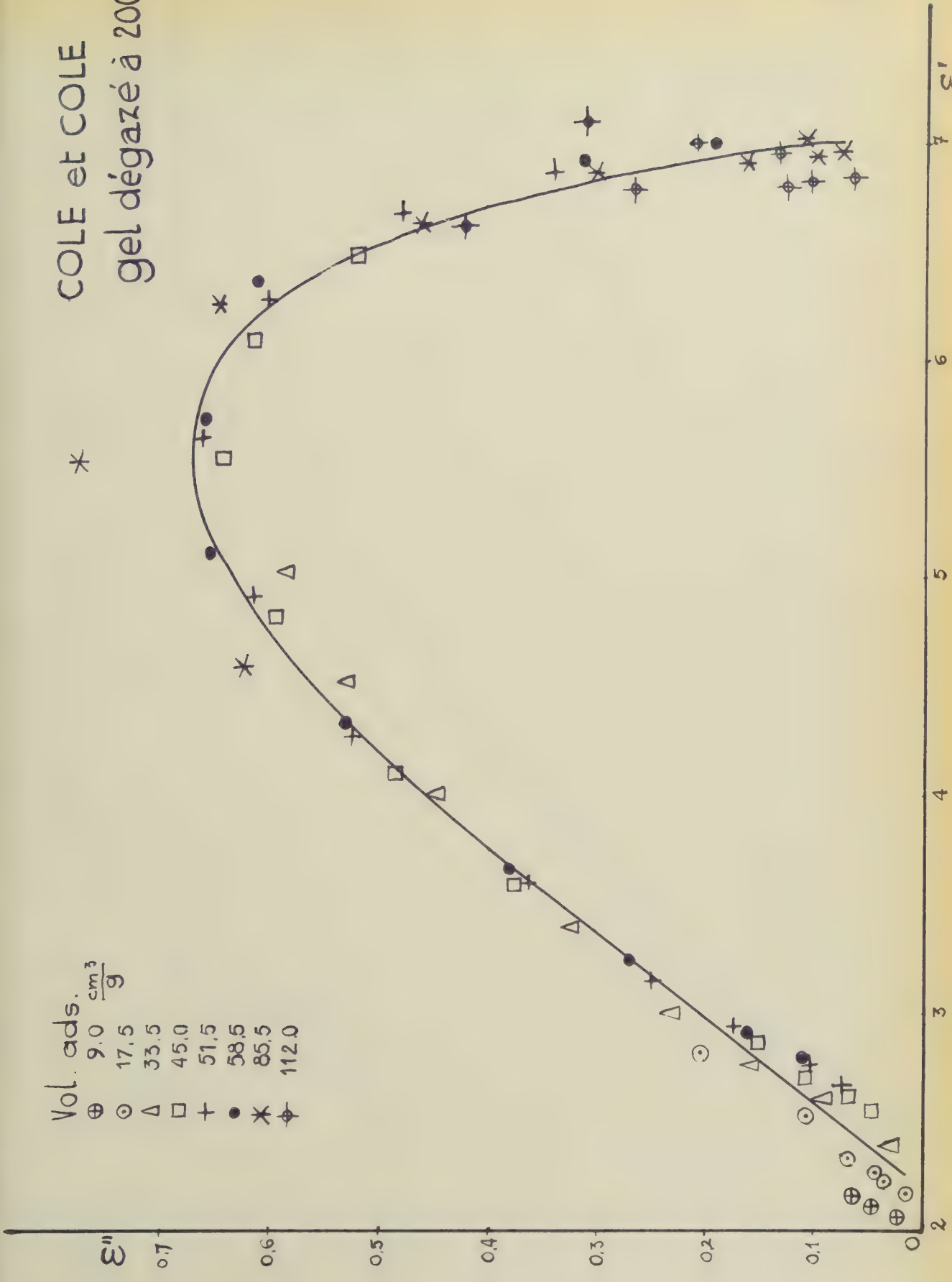
1-3,6	14-69,0	$\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$
6-24,0	17-83,0	9
9-42,2	21-104,0	
11-53,0	23-113,0	
12-56,2		



Vol. ads. $\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$

⊕	9.0
⊙	17.5
Δ	33.5
□	45.0
+	51.5
●	58.5
*	85.5
⊕	112.0

COLE et COLE
gel dégazé à 200°C

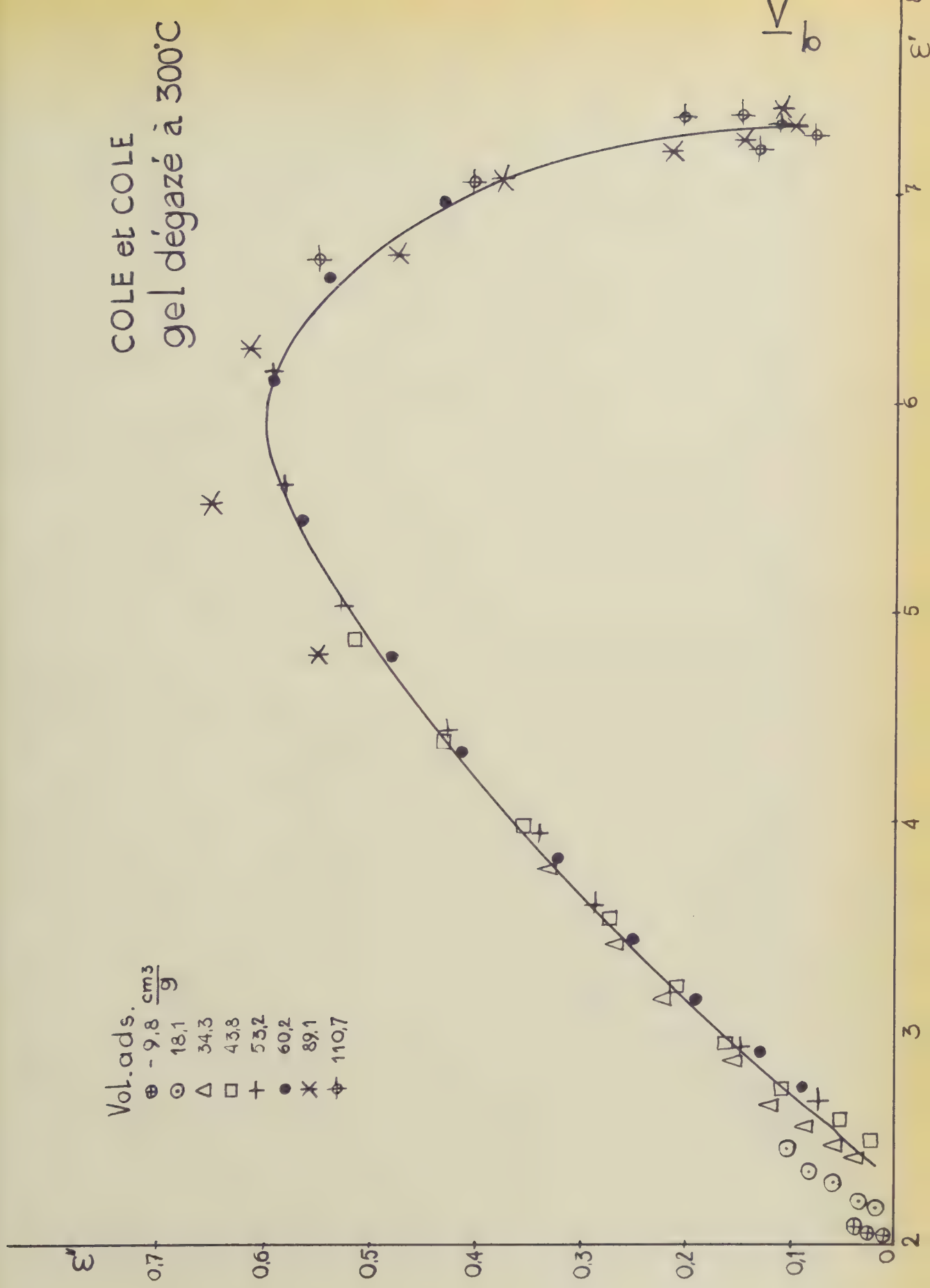


Σ^2

Vol. ads. $\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$

⊕	- 9,8
⊙	18,1
△	34,3
□	43,8
+	53,2
●	60,2
*	89,1
⊕	110,7

COLE et COLE
gel dégazé à 300°C

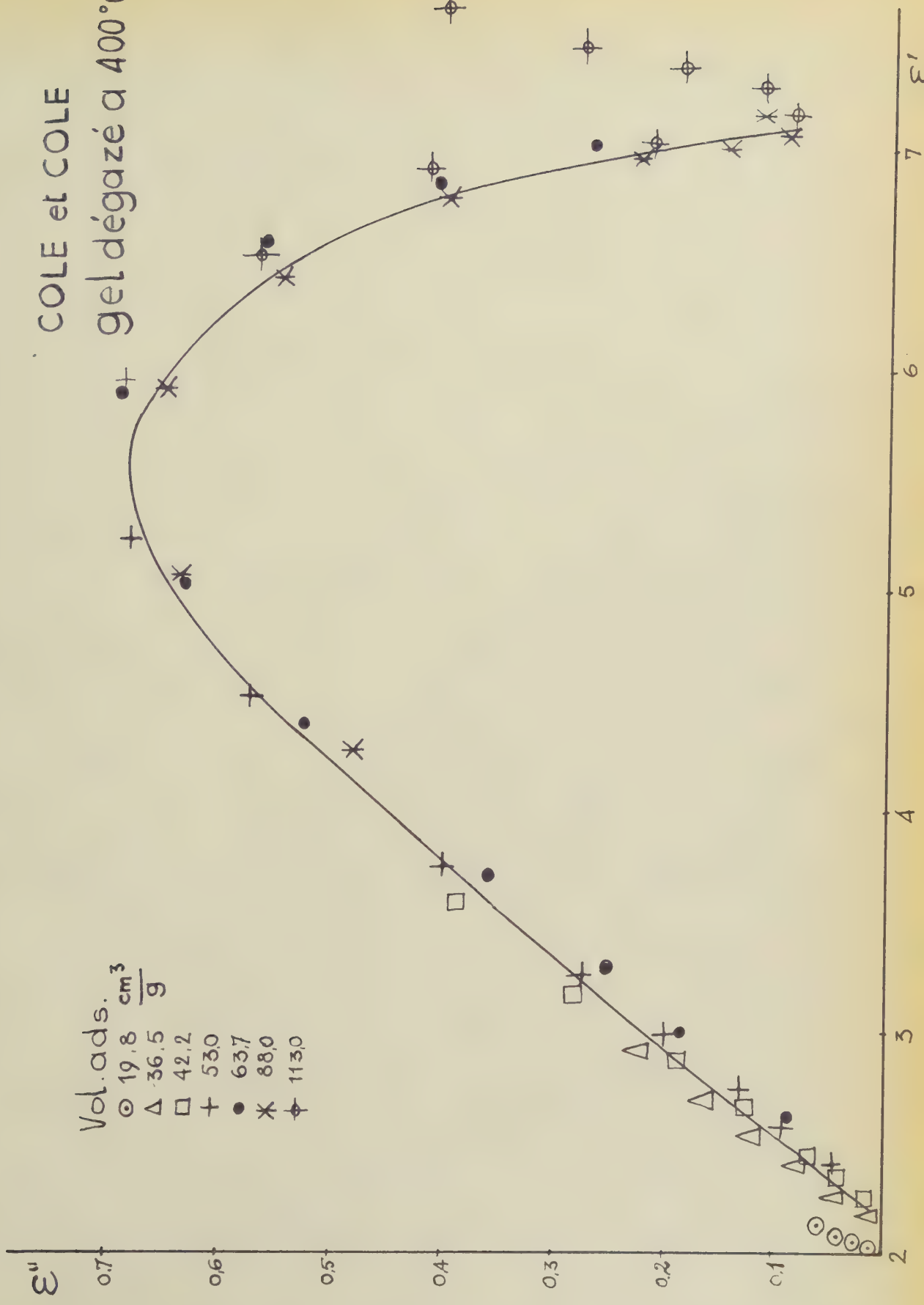


COLE et COLE

gel dégazé à 400°C

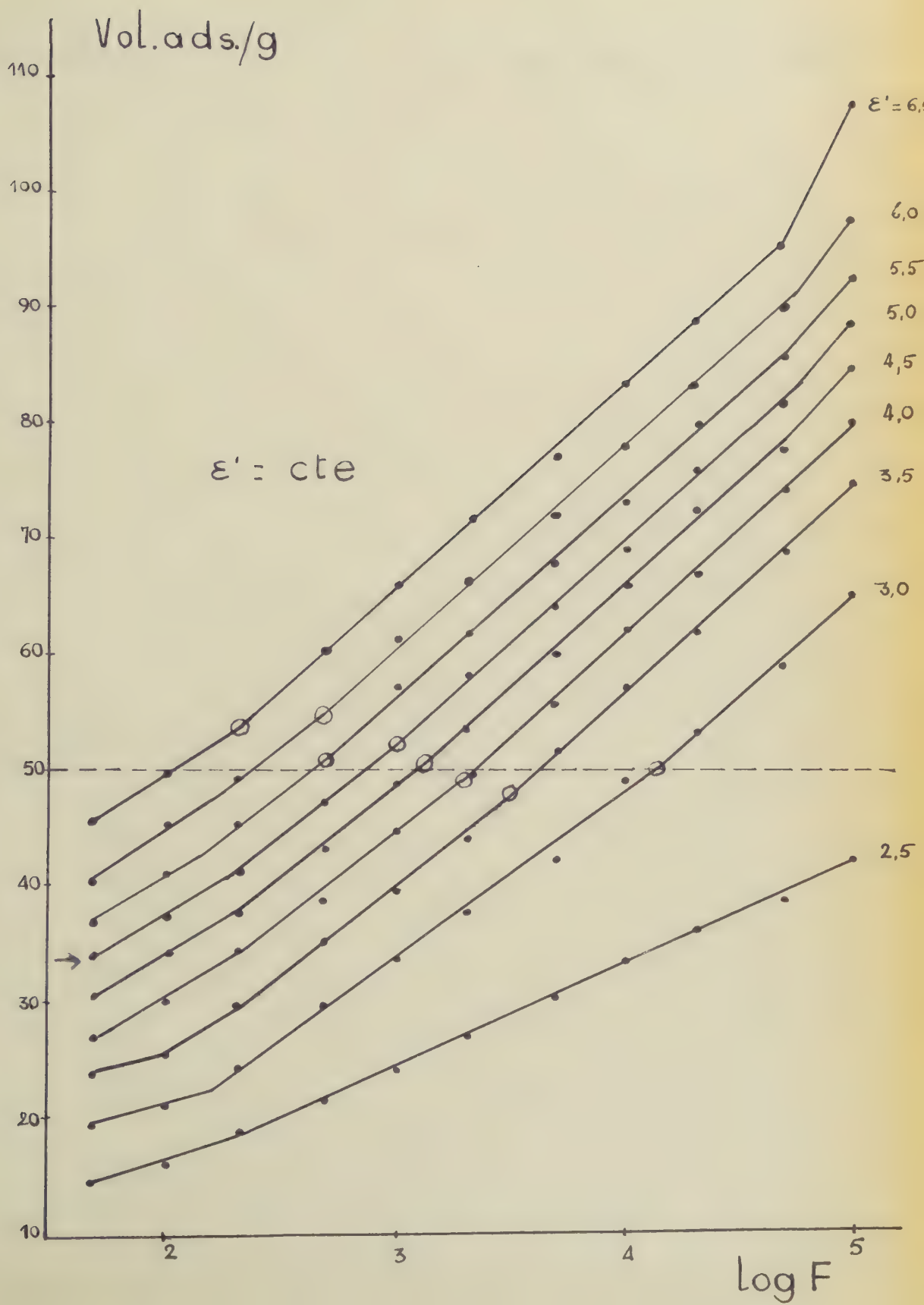
Vol. ads. $\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$

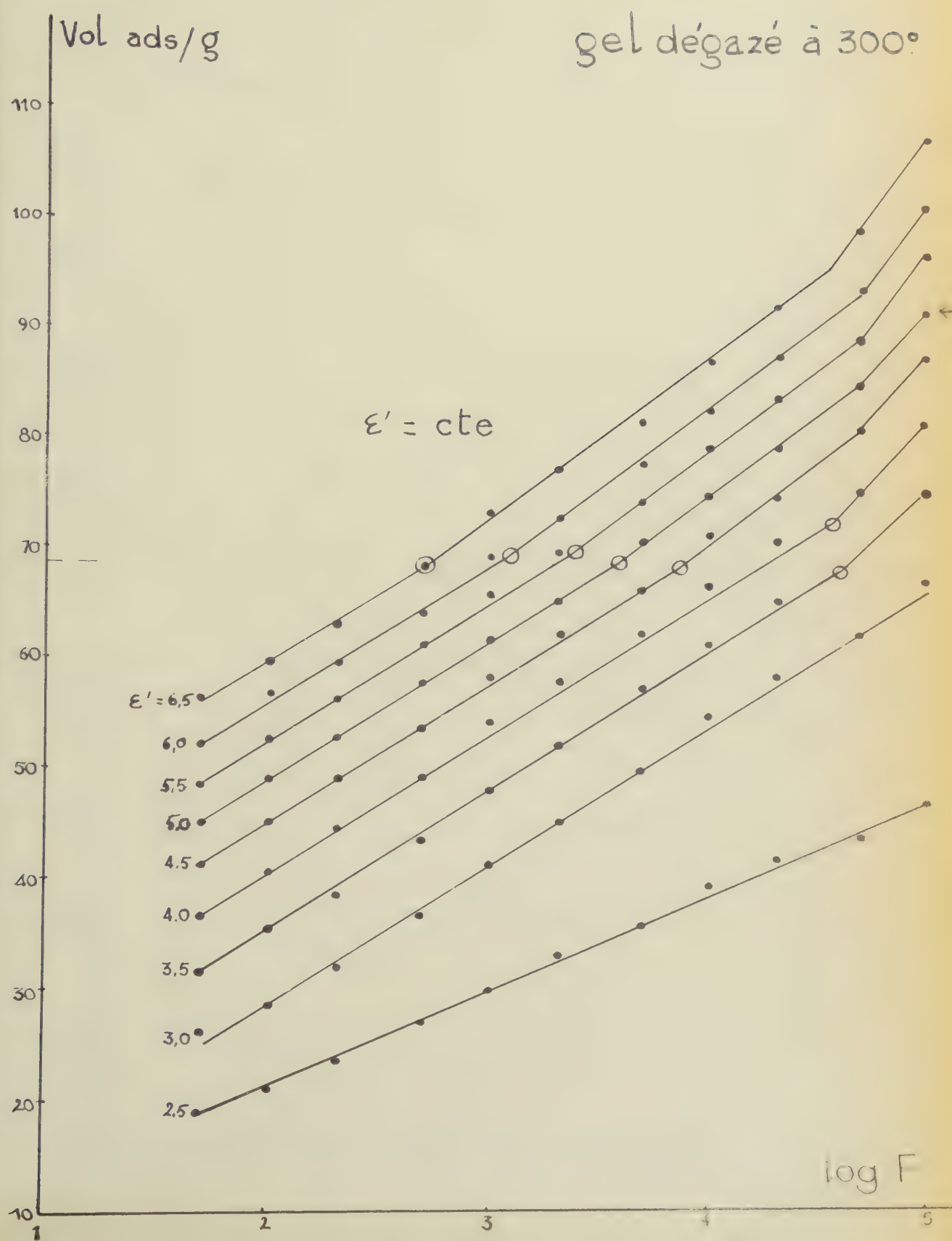
- 19.8
- △ 36.5
- 42.2
- + 53.0
- 63.7
- * 88.0
- ⊕ 113.0



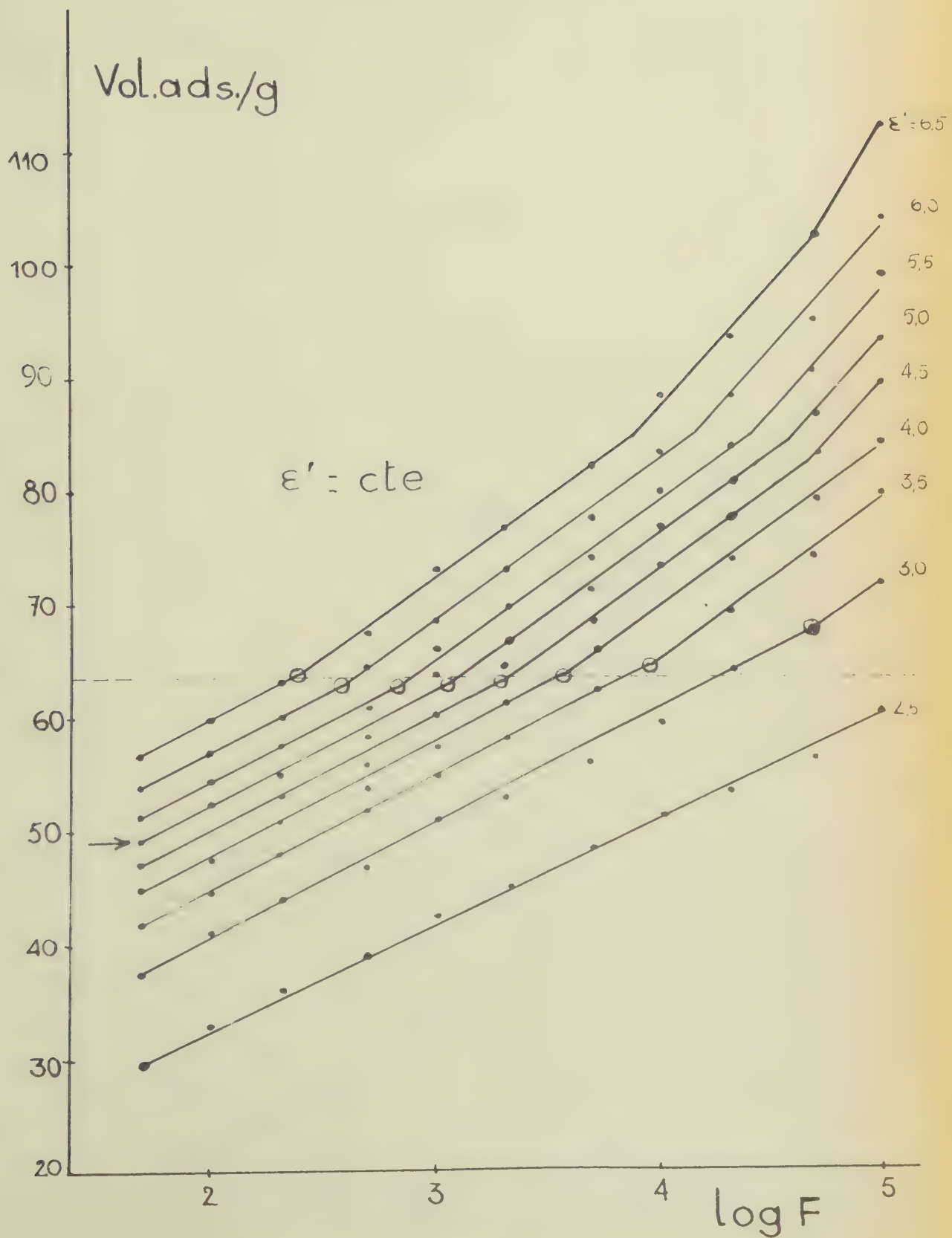
$\frac{p}{p_c}$

gel. dégazé à 200°C



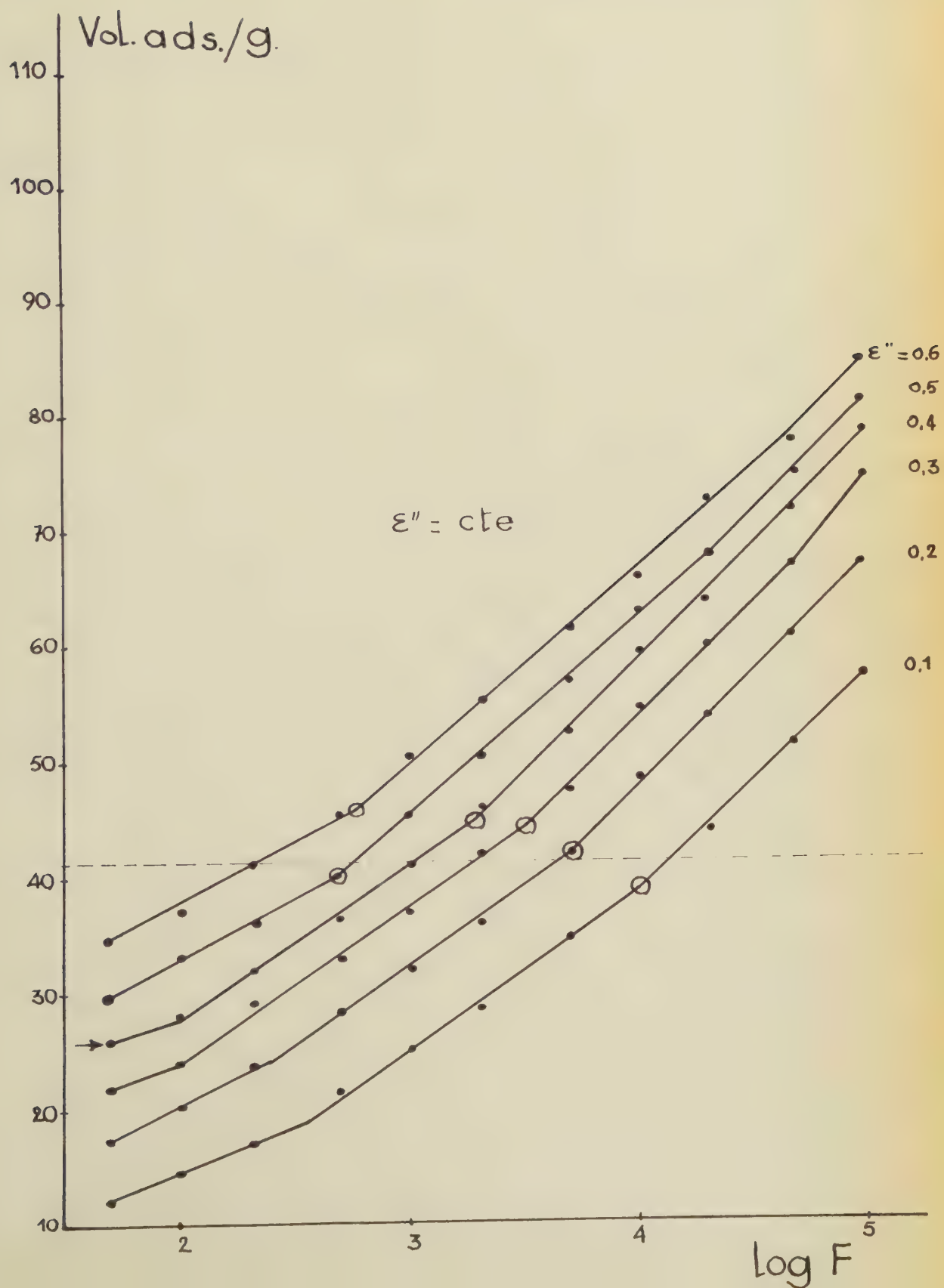


VIc
gel dégazé à 400°C

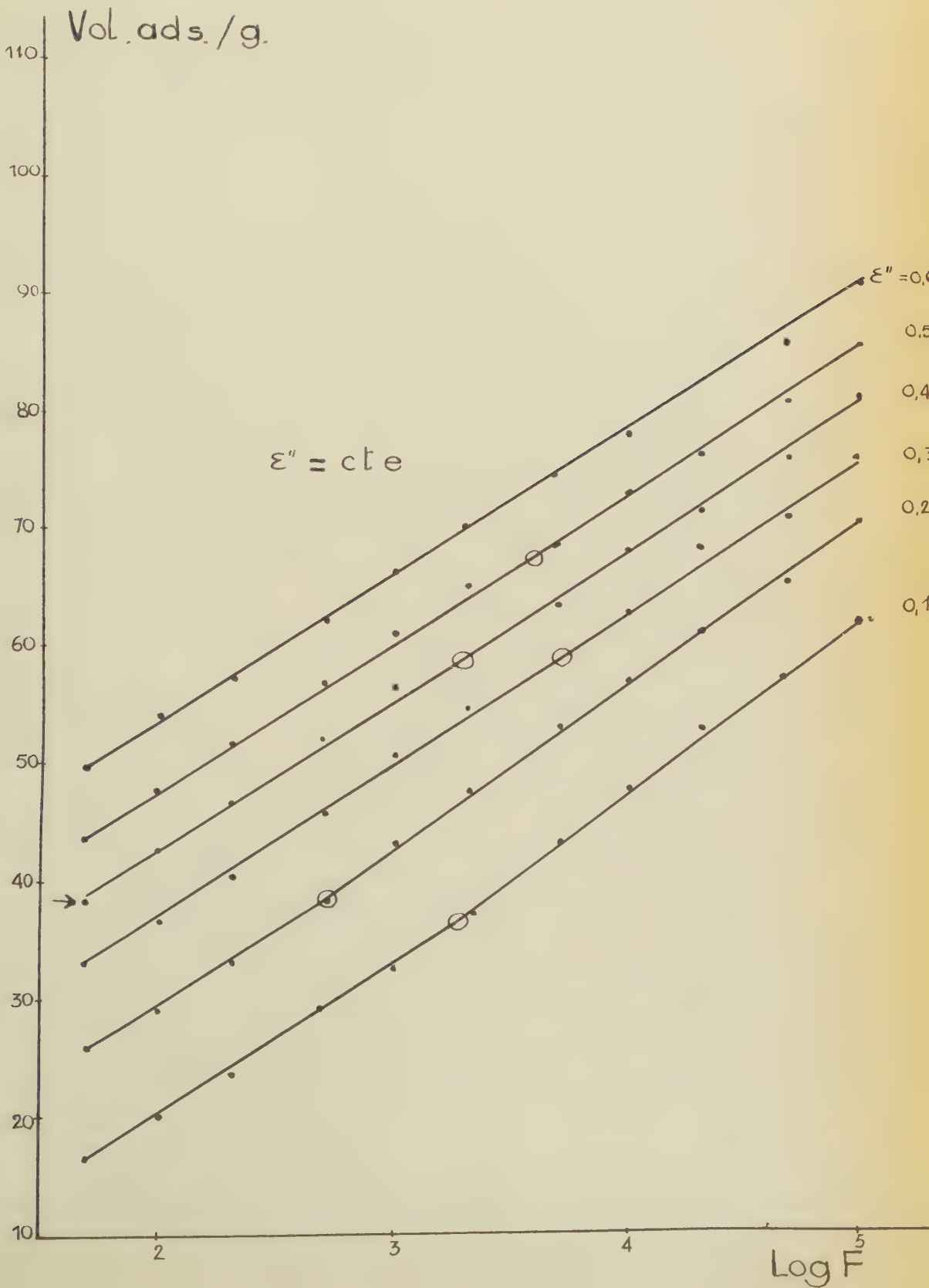


VII_a

gel dégazé à 200°C

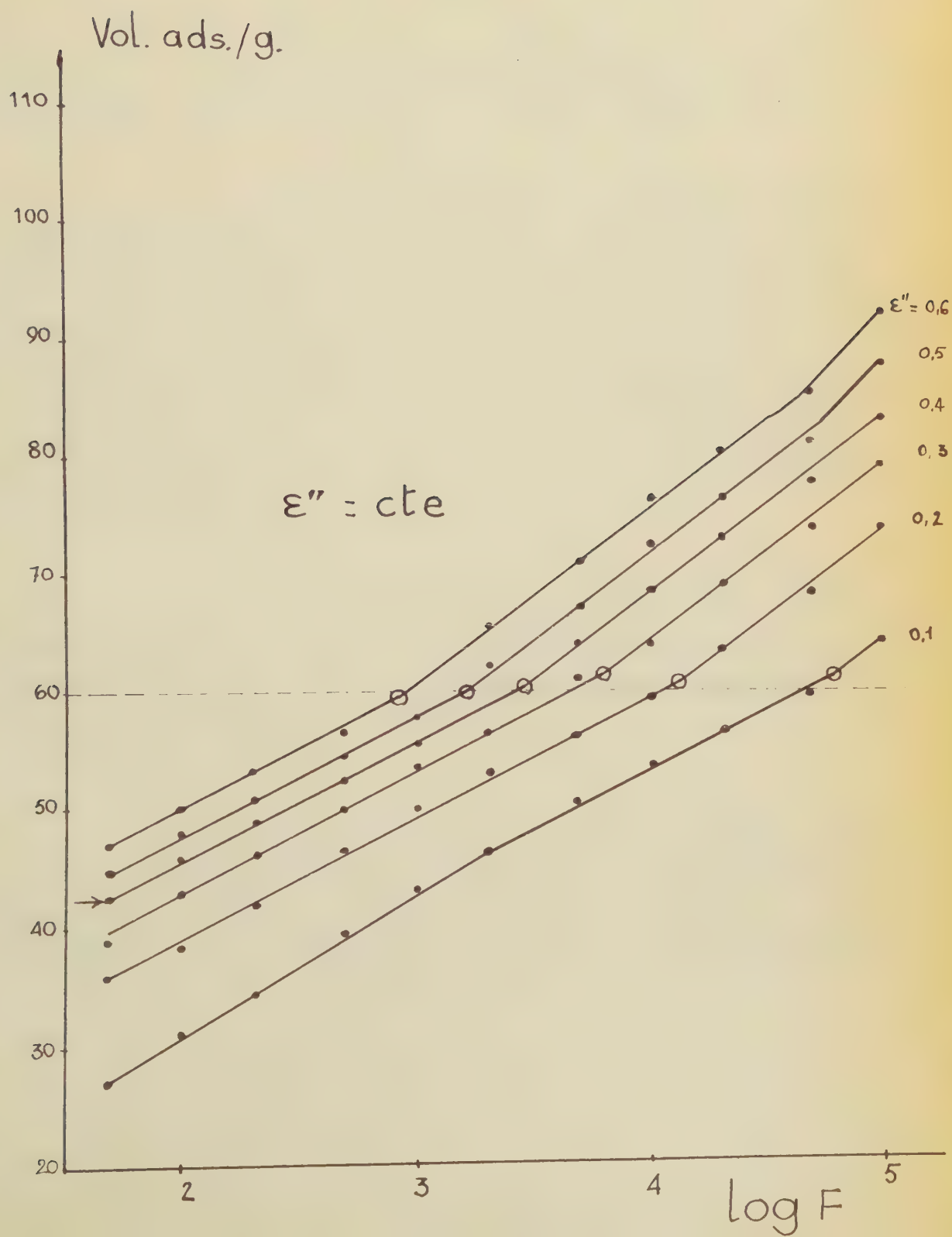


gel dégazé à 300°C



VII_c

gel dégazé à 400°C



Nous observons que l'allure générale des courbes est la même, quelle que soit la température de dégazage du gel.

Remarquons que dans les courbes représentant $\mathcal{E}'$ en fonction du logarithme de la fréquence (diagrammes III et IV), la valeur maximum est atteinte à partir d'un volume adsorbé par gramme, V_0 , approchant la valeur de $V_m/2$; V_m étant le volume de gaz adsorbé par la monocouche. Pour des volumes adsorbés allant en croissant à partir de V_0 , le maximum de $\mathcal{E}'$ est atteint progressivement pour les différentes fréquences, la valeur de ce maximum ne subissant que des variations relativement faibles.

Le " palier " des $\mathcal{E}'$ se retrouve sur les courbes tracées en fonction du volume adsorbé (diagramme I) mais nous observons que le réseau se " tasse " vers la droite lorsque la température de dégazage du gel augmente.

Les courbes représentant $\mathcal{E}''$ en fonction du logarithme de la fréquence (diagramme III) pour la même valeur du volume, ont une allure parabolique avec un axe de symétrie qui se déplace vers les fréquences plus basses lorsque la température de dégazage augmente.

IV

INTERPRÉTATION des RESULTATS EXPERIMENTAUX

Considérons d'abord les courbes représentant le comportement de ξ'' (diagramme II). Nous observons que la valeur de ξ'' , pratiquement nulle pour le gel pur, augmente rapidement lors de la fixation d'ammoniac, passe par un maximum et décroît ensuite fortement.

Une vue un peu sommaire conduirait à s'attendre à un effet grossièrement additif des différentes molécules adsorbées, sans permettre de prévoir une décroissance.

Il devient cependant possible de donner une interprétation naturelle de ce comportement en précisant le modèle adopté par FELDEN, pour le début de l'adsorption, à savoir : la formation d'ions ammonium NH_4^+ . Ceci nous conduit à essayer d'interpréter les phénomènes électriques comme liés à la conductibilité assurée par ces ions. Nous sommes ainsi amenés à considérer un modèle particulièrement simple, constitué par des sphères compactes de constante diélectrique invariable ϵ_0 et portant les oxhydriles sur leur surface.

L'ammoniac s'adsorbe sous forme d'ions NH_4^+ , introduisant une conductivité superficielle. Nous laisserons de côté ici l'influence de la polarisabilité des ions ammonium, et tiendrons compte

uniquement de la contribution de leur mobilité,

Ce modèle est susceptible d'un traitement simple, qui permet d'évaluer la polarisabilité complexe α^* de la sphère, en fonction de son rayon a , de ϵ_0 , et du coefficient de conductivité superficielle χ , et qui est développé en annexe. On parvient ainsi à la relation :

$$(1) \quad \alpha^* = a^3 \frac{\epsilon_0 - 1 - (4 j \chi / a F)}{\epsilon_0 + 2 - (4 j \chi / a F)}$$

ce qui revient encore à considérer que la sphère possède une constante diélectrique complexe apparente :

$$(1 \text{ bis}) \quad \epsilon^* = \epsilon_0 - \frac{4 j \chi}{a F}$$

L'utilisation de cette relation en vue de déduire la constante diélectrique apparente du gel nécessite la connaissance de la structure du gel. L'hypothèse la plus simple consiste à considérer le gel comme constitué de grains macroscopiques, formés eux-mêmes par des agrégats de sphères du type indiqué ci-dessus. La densité apparente d_1 du gel (dégazé à trois températures différentes) étant calculée, on peut déduire la densité d_2 des agrégats, en l'assimilant à l'assemblage

compacts de sphères avec 26 % de volume vide, ce qui conduit aux résultats suivants :

A partir de : $d_2 = \frac{d_1}{0,74}$

: Gel dégazé à	: d_1	: d_2	: $\emptyset$	:
: 200°C	: 0,53	: 0,72	: 0,33	:
: 300°C	: 0,59	: 0,80	: 0,36	:
: 400°C	: 0,598	: 0,81	: 0,37	:
:	:	:	:	:

A l'intérieur de chaque agrégat, le taux de remplissage $\emptyset$, peut se calculer approximativement en admettant pour densité de sphères élémentaires, celle de la silice amorphe, soit 2,2. On est ainsi conduit à calculer les valeurs de $\emptyset$ que l'on trouve dans le tableau ci-dessus.

Il est possible de vérifier la cohérence de ces hypothèses en utilisant la valeur mesurée pour la constante diélectrique apparente ϵ_1 du gel, et en remontant à la constante diélectrique ϵ_2 de l'agrégat, au moyen de la relation de BOTTCHE (2) :

$$(2) \quad \frac{\epsilon_1 - 1}{3 \epsilon_1} = \delta \frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1}$$

où la fraction δ du volume des agrégats est prise égale à 0,74, ce qui

conduit aux valeurs suivantes, très voisines de celles déduites par application de la relation de RAYLEIGH.

$$\begin{array}{ll} \text{Pour : } \varepsilon_1 = 1,88 & \varepsilon_2 = 2,27 \\ \varepsilon_1 = 1,86 & \varepsilon_2 = 2,21 \\ \varepsilon_1 = 1,78 & \varepsilon_2 = 2,13 \end{array}$$

Une seconde application de la relation (2) permet de déduire la constante diélectrique ε_o des sphères élémentaires. Il faut alors prendre les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{ll} \varepsilon_1 = 2,27 & ; \delta = 0,33 \\ \varepsilon_1 = 2,21 & ; \delta = 0,36 \\ \varepsilon_1 = 2,13 & ; \delta = 0,37 \end{array}$$

et il vient :

$$\begin{array}{l} \varepsilon_o \sim 8,0 \\ \varepsilon_o \sim 6,6 \\ \varepsilon_o \sim 5,8 \end{array}$$

Cette valeur déjà obtenue par KHODADADI est nettement supérieure à celle mesurée pour le quartz (4,8), mais correspond bien à ce que l'on peut attendre, étant donné l'état d'hydratation de la surface des particules.

Ces relations sont malaisées à expliciter lorsque l'on utilise pour ϵ_o^* l'expression complexe (1 bis). Il est cependant possible de déduire de cette théorie des conséquences vérifiables expérimentalement. La relation (1) montre en effet, que la polarisabilité complexe de la sphère élémentaire dépend de la fréquence F de l'onde et de la quantité d'ions qui conditionne la conductivité χ par le terme χ/F . Il en résulte que, quel que soit le détail des calculs qui permettent de déduire les composantes ϵ' et ϵ'' de la permittivité complexe, l'influence du taux d'ammoniac adsorbé et de la fréquence doit se traduire par des expressions de la forme :

$$(3) \quad \epsilon' = f_1 (\chi/F) ; \quad \epsilon'' = f_2 (\chi/F)$$

L'élimination de la variable F doit ainsi conduire à une dépendance :

$$(4) \quad g(\epsilon', \epsilon'') = 0$$

finallement indépendante de χ et de F . Autrement dit, le diagramme de Cole et Cole doit être le même quelle que soit la quantité d'ammoniac adsorbée par le gel. Ce résultat se trouve vérifié d'une manière remarquable dans l'intervalle approximatif $V_1 \sim 20 \text{ cm}^3/\text{g}$ à $V_2 \sim 75 \text{ cm}^3/\text{g}$. ainsi que le montrent les diagrammes $\overline{V}_a$, $\overline{V}_b$, $\overline{V}_c$, tracés pour les expériences réalisées avec du gel dégazé à 200°C , 300°C et 400°C .

Pour les faibles quantités d'ammoniac adsorbé, on observe une déviation significative qui semble correspondre à des valeurs un peu trop faibles de $\mathcal{E}'$. Cette première phase de l'adsorption peut vraisemblablement s'interpréter suivant le schéma proposé par FELDEN, c'est-à-dire la neutralisation de fonctions acides engagées dans des liaisons hydrogène. Pour des valeurs élevées de la quantité d'ammoniac adsorbée, les points ne se placent plus sur le même diagramme, ce qui traduit sans doute une modification du processus d'adsorption sur laquelle nous ne faisons pas actuellement d'hypothèses. Nous nous contentons de constater que la régularité de la disposition des points jusqu'à une adsorption de l'ordre de $75 \text{ cm}^3/\text{g.}$, signale un mécanisme unique d'adsorption, consistant très probablement dans la neutralisation des fonctions acides du gel.

Nous avons essayé de tirer d'autres conséquences de nos résultats expérimentaux en remarquant que les relations (3) suggèrent la construction d'un diagramme en $(F, V_{\text{ads.}})$, chaque courbe correspondant à :

$$\mathcal{E}' = \text{constante}$$

ou à :

$$\mathcal{E}'' = \text{constante}$$

Nous avons effectué cette construction pour des valeurs moyennes prises au hasard : $\mathcal{E}' = 5,0$; $\mathcal{E}'' = 0,4$. (Courbes signalées sur les diagrammes VI et VII). On obtient une représentation en grande partie linéaire dans le système $(\text{Log } F, V_{\text{ads.}})$, s'exprimant par une relation :

$$(5) \quad \text{Log } F = A + B V$$

Il est remarquable que l'on obtienne très sensiblement la même droite à une translation près, pour $\xi' = \text{constante}$ et $\xi'' = \text{constante}$, ce qui est bien en accord avec le modèle choisi.

Par ailleurs, la forme des relations (3) implique que l'on doit avoir pour ces courbes, $\chi/F = \text{constante}$, soit :

$$(6) \quad \text{Log } F = C + \text{Log } \chi$$

La comparaison avec (5) donne la loi de variation de χ en fonction du volume adsorbé, soit :

$$(7) \quad \text{Log } \chi = \text{Log } \chi_0 + B V$$

dont la forme même implique une validité restreinte à un certain domaine de variation de V , puisque l'expérience montre que ξ'' tend vers zéro avec V .

Il était probable de trouver une conductibilité croissante avec la quantité d'ammoniac fixée, donc le nombre des ions NH_4^+ , mais la relation exponentielle était quelque peu inattendue.

On peut essayer d'en trouver la signification en considérant le mécanisme habituel de la conductibilité électrique avec

une densité d'ions N/cm^2 et en introduisant la durée moyenne τ pendant laquelle l'ion peut être considéré comme libre.

On a l'expression classique :

$$(8) \quad \chi = \frac{N e^2 \tau}{m}$$

où e est la charge de l'ion, égale à la charge élémentaire et m est la masse.

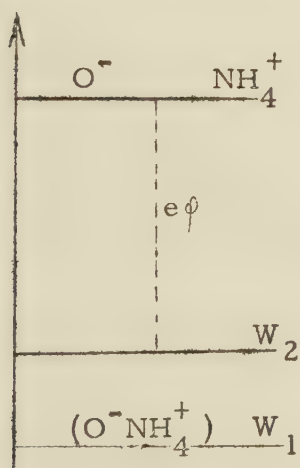
Si l'on admet que expérimentalement, ce qui paraît vraisemblable, tout au moins au début, toutes les molécules d'ammoniac sont adsorbées à l'état d'ion, il en résulte une dépendance exponentielle de χ par rapport à V , donc par rapport à N . Ceci pose un problème d'interprétation.

Nous avons essayé d'expliquer ce résultat en considérant τ comme le temps pendant lequel l'ion peut être supposé libre entre deux fixations sur un site O^- de la surface adsorbante.

Cela revient à dire que l'ion NH_4^+ peut occuper deux états, l'un où il est associé à un site O^- en un ensemble neutre, possédant de ce fait une énergie W_1 sensiblement indépendante de l'entourage ; l'autre, où il est dissocié de ce site, donc libre, et dont l'énergie W_2 purement électrostatique, dépend de la charge superficielle, donc de la densité d'ions N .

Un même ion est tantôt dans l'un, tantôt dans l'autre de ces états et on peut considérer que la durée de vie τ qui régit la conductivité électrique est proportionnelle à sa probabilité de présence dans l'état W_2 , donc au facteur de BOLTZMANN : $\exp. (-W_2/kT)$, conformément à la théorie classique de la vitesse de réaction avec une barrière de potentiel indépendante de N , séparant W_1 et W_2 .

Le diagramme ci-contre dans lequel l'état de référence correspond aux ions O^- et NH_4^+ entièrement séparés, permet de



calculer W_2 en évaluant l'énergie nécessaire pour enlever un ion NH_4^+ de la couche conductrice.

En considérant qu'il s'agit d'une double couche homogène d'épaisseur ℓ , et en désignant par ϕ le potentiel de la couche positive par rapport à la couche négative, ce travail a pour valeur : $e\phi$ avec :

$$(9) \quad \phi = 4\pi\sigma\ell = 4\pi N e \ell$$

où σ densité électrique superficielle
 N nombre de molécules adsorbées par unité de surface
 e charge élémentaire

La valeur de N s'exprime en fonction du volume d'ammoniac, V , adsorbé par gramme de gel, et de la surface spécifique, S , par :

$$(10) \quad N = \frac{\mathcal{N} V}{22400} \times \frac{1}{S}$$

($\mathcal{N}$ désignant le nombre d'Avogadro).

On en tire :

$$(11) \quad W_2 = -e\varphi = - \frac{4\pi \mathcal{N} \ell e^2}{22400} = - \frac{V}{S}$$

Nous sommes ainsi conduits à postuler une dépendance de ζ en $\exp. (-W_2/kT)$, d'où, étant donné l'expression (8) de la conductivité χ :

$$(12) \quad \log \chi = \text{cte} + \log V + 0,434 \frac{4\pi \mathcal{N} e^2 \ell}{22400} \frac{V}{S k T}$$

Le terme en $\log V$ est d'importance restreinte, de sorte que l'on retrouve approximativement la relation empirique (7).

En prenant les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} e &= 4,80 \cdot 10^{-10} \text{ u.e.s.} \\ \ell &= 10^{-8} \text{ cm} \\ S &= 600 \text{ m}^2/\text{g} \\ T &= 300^\circ \text{K} \end{aligned}$$

On parvient à une valeur du coefficient de V égale à 1,35 alors que l'expérience conduit à 0,05 .

On trouve donc un ordre de grandeur semblable, si bien que la divergence va dans un sens assez plausible. En effet, nous avons considéré, d'une part toutes les molécules d'ammoniaque adsorbées à l'état d'ions libres, ce qui ne saurait être le cas ; d'autre part, nous avons négligé, dans l'expression de W_2 , l'influence d'ès termes de polarisabilité électrique. Ce dernier facteur s'introduit macroscopiquement en divisant l'énergie par une constante diélectrique qui doit normalement être assez élevée, puisque sa valeur moyenne, dans le cas considéré, est déjà égale à 5,0.

Nous estimons possible de parvenir ainsi à une interprétation cohérente du comportement diélectrique lors de l'adsorption.

Nous avons essayé de préciser cette étude en traçant le réseau des courbes du volume adsorbé par gramme, en fonction du logarithme de la fréquence pour différentes valeurs de ϵ' et ϵ'' (Diagrammes VI et VII).

Les courbes obtenues sont encore constituées par des segments de droites avec des cassures assez bien déterminées. Ces diagrammes montrent que l'une de ces cassures apparaît pour un volume à peu près indépendant de la valeur de ϵ' ou de ϵ'' , et dont la position

moyenne se situe à $V = 42 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour le réseau $\mathcal{E}^{\text{II}} = \text{cte}$, et à $V = 50 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour le réseau $\mathcal{E}^{\text{I}} = \text{cte}$ (cas du gel dégazé à 200°C pendant six heures).

Ces deux valeurs sont voisines et inclinent à penser qu'elles correspondent à un même état physique défini de la couche adsorbée. Comme de part et d'autre de la cassure, $V = f(\log F)$ est représentée d'une manière très précise par un segment de droite, on est fondé à croire que le mécanisme diélectrique reste le même, donc lié à une conductibilité ionique due aux ions ammonium.

Il devient ainsi naturel de penser que le changement de structure est en relation avec les sites sur lesquels nous avons admis la fixation possible des ions avec l'énergie W_1 , de sorte que la cassure révélerait l'existence de deux familles de sites, donc vraisemblablement de deux catégories de fonctions acides, portées par le gel.

Cette interprétation semble étayée par les résultats obtenus précédemment par Monsieur BASTICK. Pour autant que les résultats puissent être comparés, puisqu'il s'agit de gels différents bien que traités dans les mêmes conditions, on peut observer que la cassure se produit lorsque l'adsorption correspond à une fonction de la monocouche, soit :

$$\theta = \frac{50}{138} = 0,37$$

c'est-à-dire pratiquement la valeur pour laquelle on observe un accident caractéristique de la variation de la chaleur différentielle d'adsorption (BASTICK, Thèse, figures 52 et 54, gels "A" et "D" dégazés à 200°C).

Il nous semble que cette valeur peut être considérée comme caractéristique de la distribution des fonctions acides sur le gel de silice et définit probablement la quantité de fonctions acides portées par le gel.

CONCLUSION

Le travail que nous avons effectué sur l'adsorption de l'ammoniac par le gel de silice, nous a permis de dégager un certain nombre de conclusions.

En premier lieu, nous sommes amenés à penser que la première phase de l'adsorption, mise en évidence par FELDÉN dans ses mesures en hyperfréquences, doit vraisemblablement correspondre à la neutralisation, par l'adsorption, d'hydrogènes acides engagés dans des liaisons hydrogène, et cette première phase semble se poursuivre jusqu'à ce que les points figuratifs se placent sur le même diagramme de COLE et COLE, ce qui correspond à un domaine sensiblement plus étendu que ne l'avait laissé présumer l'étude en hyperfréquences.

Nous avons mis en évidence une seconde phase de l'adsorption, caractérisée par le fait que les points figuratifs du diagramme , se répartissent sur une même courbe de COLE et COLE, et il semble très probable, ainsi que nous l'avons indiqué, que ce résultat expérimental corresponde à un mécanisme d'adsorption par formation d'ions NH_4^+ . Pour des volumes plus élevés d'ammoniac adsorbé, ce diagramme se déforme très facilement, ce qui correspond certainement à un autre mécanisme d'adsorption.

Enfin, nous avons étudié le réseau des courbes représentant, pour $\xi^I = \text{cte}$ ou $\xi^{II} = \text{cte}$, le volume adsorbé en fonction du logarithme de la fréquence. Ces diagrammes sont constitués de segments de droite, ce qui équivaut à notre interprétation ionique de l'adsorption, et nous avons mis en évidence des cassures intervenant pour un volume donné d'ammoniac adsorbé, indépendant de la fréquence, ce qui semble caractériser un changement de nature dans le phénomène d'adsorption. Il s'agit très vraisemblablement de catégories différentes de fonctions acides portées par le gel.

Il semble donc que l'étude que nous avons effectuée, nous ait permis de préciser un certain nombre de points importants du mécanisme d'adsorption d'ammoniac sur le gel de silice, et nous ait conduits à préciser les idées formulées par des auteurs précédents.

ANNEXE

Calcul de la constante diélectrique d'un système de sphères possédant une conductibilité superficielle

Considérons en premier lieu le comportement d'une sphère unique dans un champ électrique sinusoïdal uniforme : $E = E_0 e^{j\omega t}$. La sphère est supposée de constante diélectrique ϵ_0 et nous désignons par χ la conductivité superficielle (figure ci-jointe). Le calcul s'effectue d'une manière classique, en introduisant les potentiels électriques à l'intérieur (V_1) et à l'extérieur (V_2) de la sphère qui, étant donné la symétrie, peuvent être pris de la forme :

$$(1) \quad \begin{aligned} V_1 &= - E_1 r \cos \theta \\ V_2 &= \left(- E_r + \frac{B}{r^2} \right) \cos \theta \end{aligned}$$

Les quantités E_1 et B se déterminent en écrivant les conditions aux limites, soit d'une part la continuité du potentiel sur la sphère de rayon a , soit d'autre part la condition de continuité de la composante normale du vecteur inducteur électrique. Ces deux conditions s'énoncent :

$$(2) \quad (V_1)_{r=a} = (V_2)_{r=a} \quad \text{et} \quad E_2 - \epsilon_0 E_1 = 4\pi \sigma$$

(3)

ce qui implique une densité électrique superficielle de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \cos \theta$$

Le courant superficiel, de densité i , dépend du champ tangentiel E_t par :

$$(4) \quad i = \chi E_t = -\chi E_1 \sin \vartheta$$

La densité du courant i est liée à la densité de charge σ par la condition de conservation de la charge électrique, qui s'écrit pour une zone :

$$(5) \quad - \left(\frac{\partial V_a}{\partial r} \right)_a + \epsilon_0 \left(\frac{\partial V_1}{\partial r} \right)_a = 4\pi\sigma$$

infiniment étroite :

$$(6) \quad \frac{\partial}{\partial \vartheta} (i \sin \vartheta) + a \frac{\partial \sigma}{\partial t} \sin \vartheta = 0$$

ce qui conduit, en explicitant, à :

$$(7) \quad \sigma_0 = - \frac{2j\chi E_1}{a\omega}$$

Les deux relations de continuité (2) et (3) permettent alors immédiatement le calcul de E_1 et de σ_0 , on obtient :

$$(8) \quad E_1 = \frac{3E}{\epsilon_0 + 2 - (8\pi j\chi/a\omega)}$$

$$(9) \quad \sigma_0 = \frac{(6j\chi/a\omega) E}{\epsilon_0 + 2 - (8\pi j\chi/a\omega)}$$

Le moment électrique m de la particule est la somme des contributions, d'une part de la polarisation de la sphère, de l'autre de la distribution des charges électriques superficielles. On a :

$$(10) \quad m = \frac{4\pi}{3} a^3 \left(\epsilon_0 + \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} E_1 \right)$$

D'où une polarisabilité complexe :

$$(11) \quad \alpha^* = a^3 \frac{\epsilon_0 - 1 - (8\pi j \chi / a \omega)}{\epsilon_0 + 2 - (8\pi j \chi / a \omega)}$$

L'exploitation de ce résultat suppose des hypothèses sur le champ interne. Les relations de BOTTCHER sont peu maniables. Nous nous contenterons d'effectuer un calcul indicatif en supposant valable la relation de CLAUSIUS-MOSSOTI. On est conduit ainsi à :

$$(12) \quad 1 - \frac{3}{\epsilon^* + 2} = \phi \left[1 - \frac{3}{\epsilon_1 + 2 - (8\pi j \chi / a \omega)} \right]$$

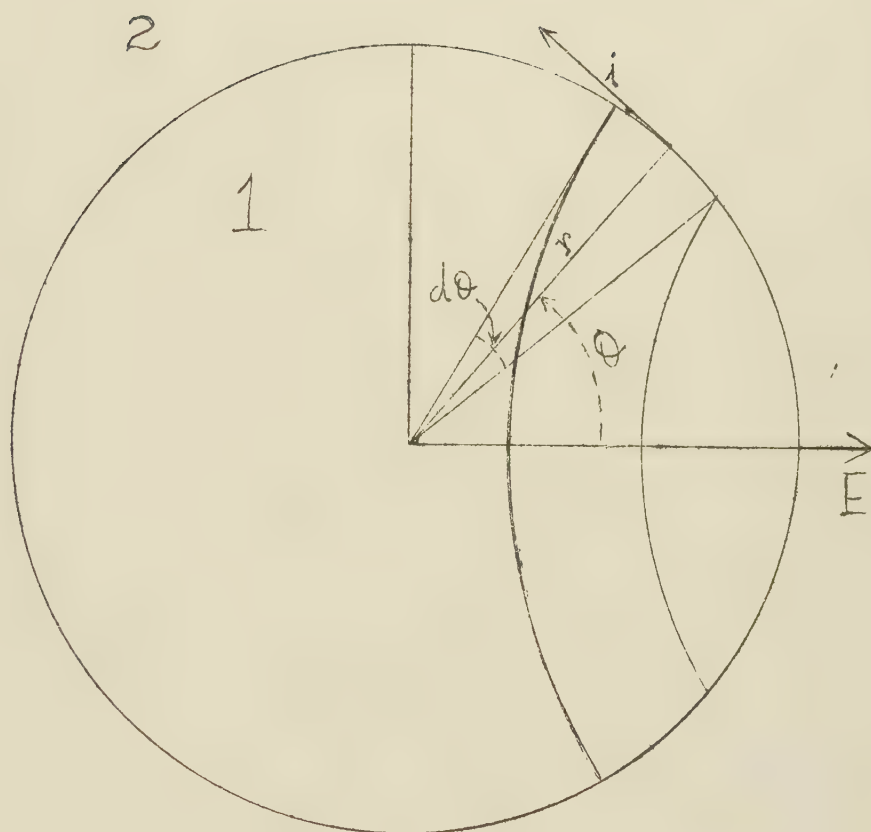
ϕ désignant la fraction de volume occupée par les sphères. En résolvant en ϵ^* , on voit aisément que l'on retombe sur la forme classique des relations de DEBYE pour $\epsilon'(\omega)$ et $\epsilon''(\omega)$, qui devrait conduire à un diagramme circulaire classique de COLE et COLE.

En particulier, le calcul de ϵ'' conduit à une expression de la forme :

$$(13) \quad \epsilon'' = \frac{A \chi \omega}{B \chi^2 + C \omega^2} \text{ avec } A, B, C \text{ constantes}$$

Pour volume d'ammoniac adsorbé déterminé, la courbe $\mathcal{E}''(\omega)$ correspond à la bande DEBYE classique. La forme de cette relation montre que l'on doit avoir une courbe de même allure générale en opérant à fréquence fixe, et en considérant $\mathcal{E}''(\chi)$, ce qui est en accord quantitatif avec l'allure du diagramme (2) où l'on a représenté $\mathcal{E}''(V)$, et compte tenu du fait que la conductivité varie dans le même sens que le volume adsorbé.

Ces considérations nous semblent fournir un argument assez fort en faveur de notre représentation de l'adsorption de l'ammoniac sous forme d'ions ammonium, bien que le modèle des sphères conductrices soit vraisemblablement un peu simpliste pour espérer un accord quantitatif avec la théorie. Il reste notamment à fournir une interprétation de l'allure très particulière du diagramme de COLE et COLE, et des recherches complémentaires sont entreprises dans ce but, en étudiant, entre autres choses, des adsorptions à différentes températures.



Sphère de constante diélectrique ϵ_0
 avec une conductibilité superficielle χ
 dans un champ périodique (ω).

i densité de courant

12. 11. 1911

13. 11. 1911

14. 11. 1911

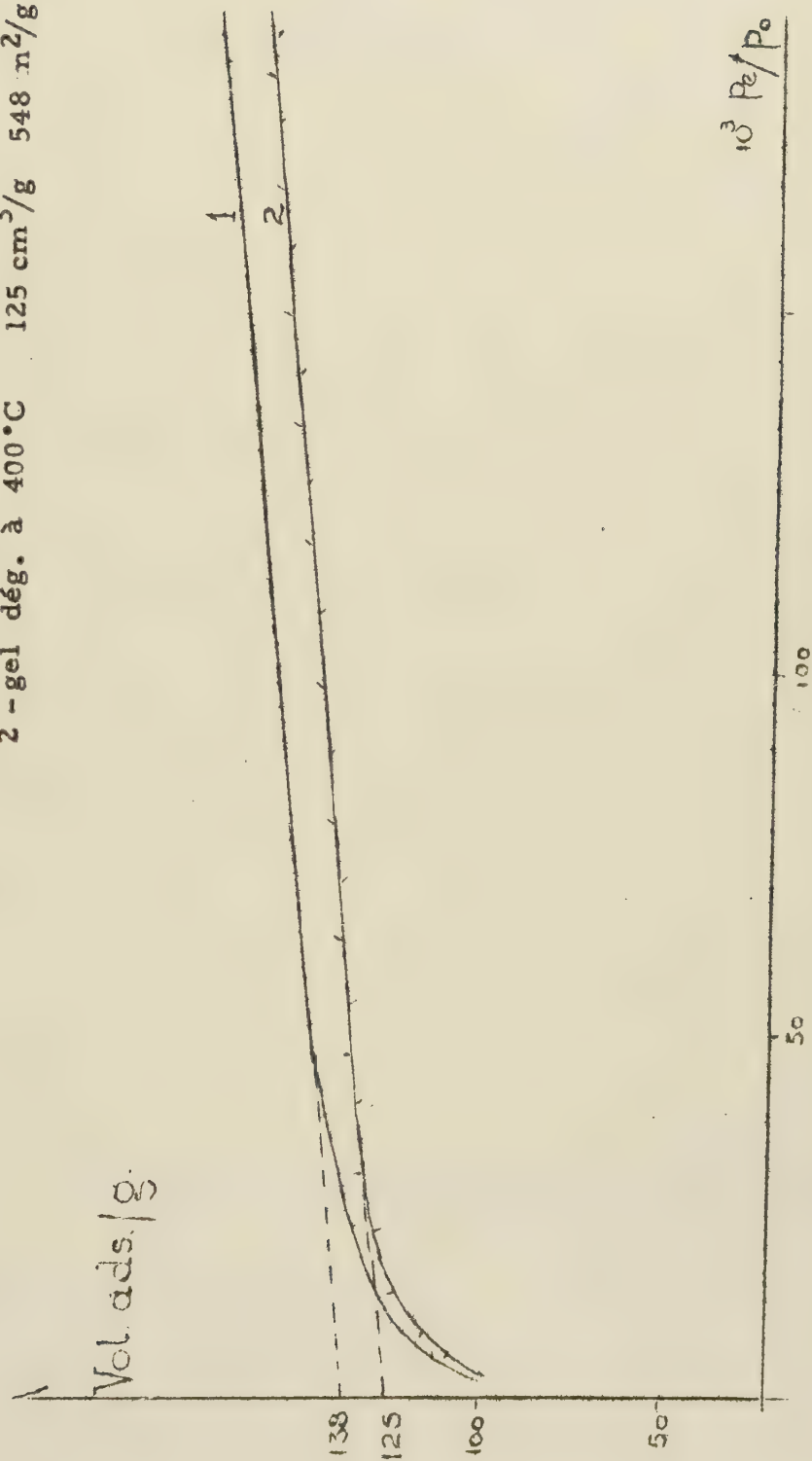
15. 11. 1911

16. 11. 1911

17. 11. 1911

ISOTHERMES D'ADSORPTION

	V_m	S
1 - gel dég. à 200°C :	138 cm ³ /g	605 m ² /g
2 - gel dég. à 400°C :	125 cm ³ /g	548 m ² /g



BIBLIOGRAPHIE

-:-:-:-:-

- (1) KHODADADI
(Thèse, Nancy, 1957, et C.R., 244, 1957, p.198)
- (2) BOTTCHEr
The Theory of Electric Polarisation
Elsevier 1952
- (3) J.BARRIOL
Les Moments Dipolaires
Gauthier-Villars, 1957
- (4) FELDEN
(Thèse, Nancy, 1959 et Journal Chim.Phys., 57, 1960, p.430)
- (5) BRUNAUER S., EMMETT P.M. et TELLER E.
J.Amer.Chem.Soc., 60, 309, 1938
- (6) P. DEBYE
Polar Molecules
Dover Publ., 1929
- (7) BASTICK
(Thèse, Nancy, 1958)
- (8) FROHLICH H.,
Theory of Dielectrics, Dielectric constante and Dielectric
loss monographs on the Physics and Chemistry of Materials.
- (9) COLE K.S. and COLE R.M.
J.Chem.Phys., 9 , 341, 1941
- (10) de BOER J.H.
The dynamical character of adsorption (1953)

-:-:-:-:-

Vu et approuvé

Nancy, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences de NANCY

M.ROUBAULT

Signé

Vu et permis d'imprimer

Nancy, le 21 Novembre 1961

Le Recteur de l'Université de NANCY

Président du Conseil de l'Université

P.IMBS

Signé

2ème Thèse

Sujet proposé par la Faculté :

ETUDE de la SURFACE INTERNE des CHARBONS
par l'ADSORPTION des GAZ
